

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

Институт органической химии Уфимского научного центра
Российской академии наук

на правах рукописи

ТАЛИПОВ МАРАТ РИФКАТОВИЧ

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ
НИТРОЗООКСИДОВ**

02.00.17 – Математическая и квантовая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель

доктор химических наук
Р. Л. Сафиуллин

Уфа 2006

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 ХИМИЯ НИТРОЗООКСИДОВ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)	6
1.1 Историческая справка.....	7
1.2 Строение нитрозооксидов	8
1.3 Генерация нитрозооксидов.....	14
1.4 Типичные химические превращения нитрозооксидов.....	20
1.4.1 Реакции HNOO	20
1.4.2 Фотоокисление ароматических азидов	22
1.4.3 Гибель нитрозооксидов на синглетной ППЭ	25
1.4.3.1 Кинетика образования и гибели нитрозооксидов	28
1.4.3.2 Изомеризация в диоксазиридин.....	34
1.4.3.3 Реакция с нитренами	35
1.4.4 Гибель нитрозооксидов на триплетной ППЭ	35
1.4.5 Реакция с нитрозосоединениями.....	39
1.4.6 Реакция с углеводородами.....	40
1.4.7 Реакция с сульфидами и сульфоксидами.....	41
1.4.8 Реакция с олефинами	41
1.5 Выводы	43
2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	45
3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	53
3.1 Геометрическое строение нитрозооксидов	53
3.2 Электронное строение ароматических нитрозооксидов.....	58
3.3 Спектроскопия нитрозооксидов.....	62
3.3.1 УФ-спектры	62
3.3.2 ЯМР-спектры	69
3.3.3 ИК-спектры	70

3.4	Реакционная способность нитрозооксидов	75
3.4.1	Изомеризация нитрозооксидов	75
3.4.1.1	Триплетные возбужденные состояния	75
3.4.1.2	Изомеризация в диоксазиридин	76
3.4.1.3	Изомеризация диоксазиридина в нитробензол	82
3.4.2	Реакция триплетных нитрозооксидов с нитрозосоединениями	82
3.4.3	Димеризация триплетных нитрозооксидов	84
3.4.4	Влияние заместителя в ароматическом кольце на реакционную способность триплетных ароматических нитрозооксидов	86
3.4.5	Реакция нитрозооксидов с олефинами.	87
ВЫВОДЫ.....		99

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Нитрозооксиды – лабильные частицы со структурной формулой $R-N-O-O$ – являются ключевыми интермедиатами фотоокисления азидов, определяющими образование и состав основных продуктов процесса. Исследование химических и физико-химических свойств нитрозооксидов способствует более полному пониманию механизма реакций, протекающих при фотолизе ароматических азидов в присутствии кислорода, и является одной из важных задач химии.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ института органической химии Уфимского научного центра РАН по темам «Кинетика, продукты и механизм элементарных реакций карбонилоксидов и нитрозооксидов» (регистрационный номер 01.20.00.13598) и «Кинетика, продукты и механизм реакций высокореактивных интермедиатов окислительных процессов – карбонил- и нитрозооксидов» (регистрационный номер 0120.0 601536), а также при финансовой поддержке программ ОХНМ РАН «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов» (10002-251/ОХНМ-01/118-141/160603-687), АВЦП Минобрнауки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы», код проекта РНП.2.2.1.1.6332, гранта Роснауки по теме РН-16/007 «Научно-организационное, методическое и техническое обеспечение организации и поддержки научно-образовательных центров в области химии и ...», а также фонда поддержки научных школ (НШ-728.2003.3, НШ-9342.2006.3).

Цель работы. Теоретическое исследование физико-химических свойств нитрозооксидов, а также моделирование химических свойств нитрозооксидов, в том числе при взаимодействии их с компонентами системы фотоокисления азидов.

Научная новизна. Методами квантовой химии проведено систематическое исследование геометрического и электронного строения ряда замещенных ароматических нитрозооксидов, предсказаны характеристики их УФ-, ИК- и ЯМР-спектров. Изучены возможные каналы

расходования нитрозооксидов в условиях отсутствия субстрата окисления. Показано, что возбужденные триплетные состояния могут играть важную роль в реакционной способности нитрозооксидов. Исследовано влияние заместителя в ароматическом кольце и природы растворителя на вышеуказанные свойства. Проведено квантово-химическое исследование реакционной способности нитрозооксидов по отношению к таким реагентам, как олефины и нитрозосоединения.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены на следующих конференциях: «8-th Session of the V.A. Fock School on Quantum and Computational Chemistry» (Velikiy Novgorod, 2004), «XX УКРАЇНСЬКА КОНФЕРЕНЦІЯ З ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ» (Одесса, 2004), V Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 2005), IV Всероссийской научной INTERNET-конференции «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии» (Уфа, 2005), Conference on Chemical Reactivity, (Brussels, Belgium, 2006), XIII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем (Яльчик, 2006).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 11 печатных работ, в том числе 4 статьи и тезисы 7 докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части и выводов. Материал работы изложен на 109 страницах машинописного текста, содержит 40 рисунков и 35 таблиц. Список литературы включает 96 наименований.

Список принятых в работе сокращений

ВЗМО – верхняя занятая молекулярная орбиталь,

НВМО – нижняя вакантная молекулярная орбиталь,

ППЭ – поверхность потенциальной энергии,

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография.

1 ХИМИЯ НИТРОЗООКСИДОВ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

Исследование строения и химических свойств 1,3-диполярных пероксидных соединений (X^+-O-O^-), таких, как озон ($X=O$), нитрозооксиды ($X=RN$), карбонилоксиды ($X=R_2C$) и персульфоксиды ($X=R_2S$), является актуальным для решения синтетических и биологических задач. Недостаток экспериментальных данных и неоднозначность их интерпретации наряду со сложностью электронного строения этих соединений делает их привлекательными объектами для теоретического исследования.

Соединения вида XOO классифицируются как 1,3-диполи без кратных связей, стабилизация которых происходит за счет образования внутреннего октета. Электронное строение группы XOO может быть представлено как цвиттер-ионное (X^+-O-O^- , $X=O^+-O^-$ и т.д.) либо как бирадикальное ($X^{\cdot}-O-O^{\cdot}$). Трехцентровая 4-электронная π -система характеризуется относительно высоколежащей ВЗМО и низколежащей НВМО, и частицы с подобными группами могут проявлять и электрофильные, и нуклеофильные свойства.

Химические свойства XOO значительно варьируются в зависимости от X . Так, озон и нитрозооксиды обладают электрофильным характером, в то время как карбонилоксиды обычно вступают в реакции в качестве агента нуклеофильного переноса кислорода. Также интересно отметить влияние X на возможность образования циклических изомеров. В то время как циклический озон нестабилен, диоксираны синтезированы и всесторонне

описаны рядом авторов, а интермедиат фосфина с кислородом  существует только в циклической форме [1], проявляя электрофильные свойства. По данным работы [2], нитрозооксиды также могут изомеризоваться с образованием трехчленных циклов.

Химия озона [3,4], а также карбонилоксидов [5-7] довольно подробно изучена как теоретическими, так и экспериментальными методами. Химия

нитрозооксидов проработана в меньшей степени, что, в сочетании с высоким интересом к процессу фотоокисления ароматических азидов, делает актуальным систематическое исследование свойств нитрозооксидов.

1.1 Историческая справка

Впервые существование нитрозооксидов было обнаружено в работе [8] при фотолизе *para*-дiazидобензола светом $\lambda=365$ нм в углеводородном растворителе в присутствии кислорода. Фотолиз приводит к образованию *para*-азидофенилнитрена, который вступает в медленную (при 77K в темноте) химическую реакцию с молекулярным кислородом, образуя 2 различных аддукта (Рис. 1). Методом ЭПР установлено, что один из них обладает бирадикальной структурой, и его основное состояние триплетное ($-N^{\cdot}-O-O^{\cdot}$). Второе вещество, обладающее желтым цветом, диамагнитно. Образовавшиеся вещества представляют собой соответственно триплетную и синглетную форму нитрозооксидов.

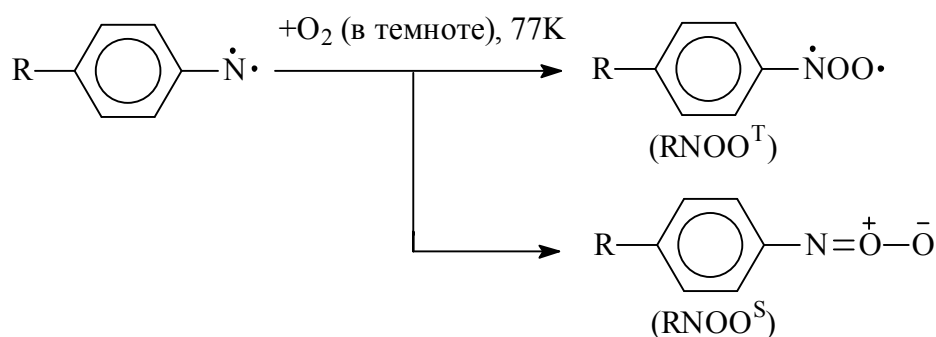


Рис. 1 Схема образования нитрозооксидов

Авторами [8] предположено, что образование стабильных продуктов реакции – нитросоединений – протекает через стадию мономолекулярной изомеризации нитрозооксидов в диоксазиридин либо посредством бимолекулярной циклизации (Рис. 2).

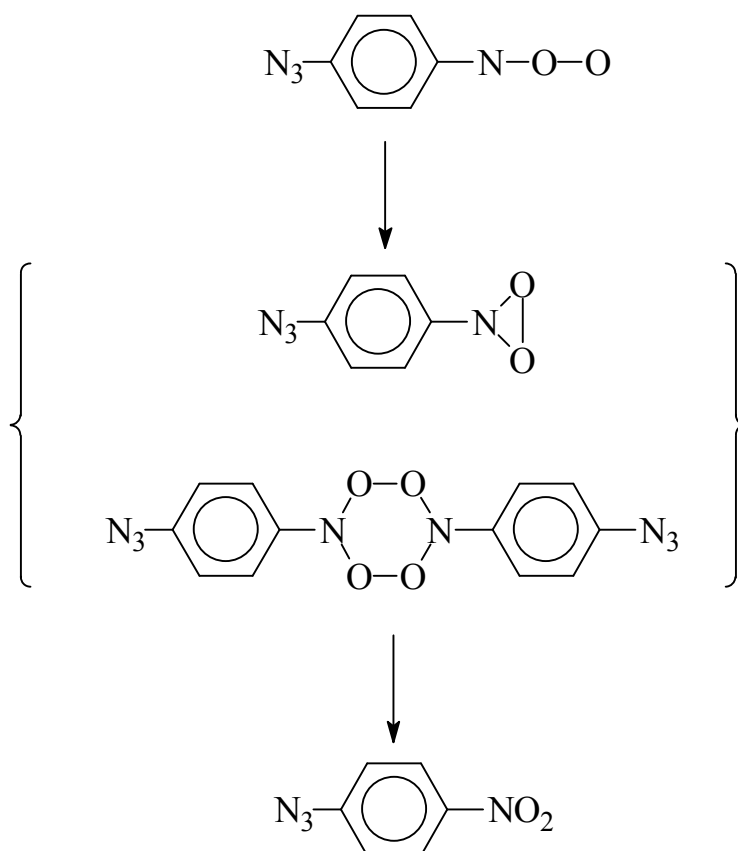


Рис. 2 Предполагаемый в работе [8] механизм расходования нитрозооксидов

1.2 Строение нитрозооксидов

В работе [9] методом ловушек найдено, что нитрозооксиды, несмотря на синглетное основное состояние, проявляют себя как электрофильные пероксирадикалы. Авторы [9] объясняют данное явление бирадикальной природой нитрозооксидов. Хорошей иллюстрацией этому объяснению служит ряд H_2COO , HNOO , OOO , где процентный вклад бирадикальной резонансной структуры, рассчитанный методом валентных связей, составляет 43, 55 и 59% соответственно [10]. Соотношение вкладов бирадикальной и цвиттер-ионных резонансных структур смещается в сторону бирадикальности в ряду $\text{H}_2\text{COO} < \text{HNOO} < \text{OOO}$, то есть с ростом электроотрицательности терминального атома. Таким образом, нитрозооксиды могут обладать химическими свойствами, промежуточными между карбонилоксидами и озоном.

Первое теоретическое исследование нитрозооксидов проведено в работе [11]. Авторам удалось методом UHF/4-31G локализовать геометрическую структуру *цис*-HNOO. Было установлено, что основное электронное состояние HNOO – синглетное, что согласуется с результатами [9].

В работе [12] проведено систематическое сравнение геометрического строения и стабильности всех возможных изомеров HNO₂ и HNS₂, в том числе нитрозооксидов. Расчет равновесных геометрических параметров проводили в приближении RHF/6-31G*, энергии частиц рассчитывали методом MP3/6-31G(d,p). В частности, авторами найдено, что нитрозооксиды могут существовать в виде *цис*- и *транс*-изомерных форм. Оба изомера являются планарными. В этой же работе показано, что *цис*-форма является энергетически более выгодной, чем *транс*-форма, на 11.7 кДж·моль⁻¹. *Транс*-форма характеризуется более короткой O-O-связью (Рис. 3).

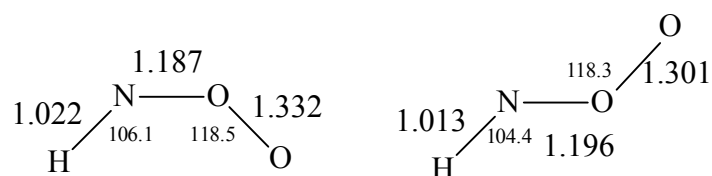


Рис. 3 Геометрическое строение изомерных форм нитрозооксида, рассчитанное в работе [12]

Для обоих изомеров связь O-O является промежуточной между одинарной и двойной [12], что иллюстрирует сложность электронного строения нитрозооксидов. Согласно результатам Кана, Хехре и Попла [13], электронное строение HNOO может быть представлено в виде суперпозиции цвиттер-ионных и бирадикальной резонансных структур (Рис. 4).

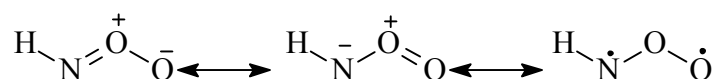


Рис. 4 Некоторые резонансные структуры нитрозооксида

Бирадикальная резонансная структура описывается детерминантом, характеризующимся двумя орбиталями с единичной заселенностью. На основании этого авторами сделано допущение, что разница в энергии между RHF и UHF может служить мерой бирадикальности [13] нитрозооксидов. С помощью этой методики авторы установили, что HNOO носит преимущественно 1,3-бирадикальный характер. С использованием подобных методов авторами [14] найдено, что вклад цвиттер-ионной структуры повышается в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью.

В работе [13] авторы методом UHF/6-31G* рассчитали равновесные геометрические параметры HNOO: $R(N-O)=1.343 \text{ \AA}$, $R(O-O)=1.290 \text{ \AA}$, $\alpha(NOO)=111.4^\circ$. Данная работа предопределяет необходимость проведения расчетов с использованием модели волновой функции с отдельным описанием α - и β -электронов. В то же время, при исследовании нитрозооксидов крайне желателен также учет электронной корреляции, как статической, так и динамической.

В работе [15] проведена оценка энергии триплетного возбужденного состояния нитрозооксидов. Методом CNDO/S показано, что величина синглет-триплетного расщепления нитрозооксидов составляет 33-42 кДж·моль⁻¹. В этой же работе методом AM1 рассчитаны энтальпии образования *пара*-амино-, *пара*-метил-, *пара*-нитро-замещенных фенилнитрозооксидов и соответствующих им нитренов. Расчеты авторов показывают, что образование *цис*-изомера – экзотермическая реакция, в то время как образование *транс*-формы – процесс эндотермичный. На основании этого Н.П. Грицан и Е.А. Притчина в работе [15] предполагают, что в реакционной смеси нитрозооксиды представлены большей частью в виде *цис*-формы. Безусловно, эти результаты требуют подтверждения более совершенными теоретическими методами.

Согласно результатам расчетов, представленным в работе [15], терминальный атом кислорода *пара*-аминофенилнитрооксида несет заряд

-0.45 и -0.37 а.е., центральный атом кислорода – 0.34 и 0.30 а.е., а атом азота - -0.05 и -0.06 а.е. для *цис*- и *транс*-формы соответственно. Положительный заряд центрального атома кислорода свидетельствует об адекватности вышеприведенных резонансных структур (Рис. 4).

Интересными являются результаты квантово-химических расчетов, свидетельствующие о том, что геометрическое строение нитрозооксидов в триплетном состоянии не является планарным [15]. По моему мнению, в триплетном состоянии исчезают взаимодействия, стабилизирующие планарную структуру нитрозооксида, и энергетически более выгодной становится неплоская структура.

При теоретическом моделировании нитрозооксидов важнейшей задачей является корректное моделирование спектральных свойств нитрозооксидов. На настоящий момент в литературе наиболее подробным образом исследованы ИК-спектры нитрозооксидов. Так, авторами [16] рассчитаны ИК-спектры аддуктов фенилнитрена с O₂, которые могут служить для идентификации нитрозооксидов в экспериментальных работах (Таблица 1).

Таблица 1

Рассчитанные методом B3LYP/6-31G(d) ИК-спектры аддуктов фенилнитрена с O₂.

$\nu^*/\text{см}^{-1}$	$I^{**}/\text{км}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\nu^*/\text{см}^{-1}$	$I^{**}/\text{км}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\nu^*/\text{см}^{-1}$	$I^{**}/\text{км}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\nu^*/\text{см}^{-1}$	$I^{**}/\text{км}\cdot\text{моль}^{-1}$
<i>цис</i> -PhNOO		<i>транс</i> -PhNOO		Ph(NOO)		PhNO ₂	
74	0.84	89	0.02	56	0.03	62	0.00
163	0.00	174	3.51	171	0.07	173	1.23
257	1.05	179	2.57	223	2.28	260	1.15
343	5.32	296	0.01	377	0.11	399	1.40
412	0.80	405	0.55	400	2.21	420	0.00
415	0.33	413	0.01	419	0.04	451	0.03
489	7.27	496	7.51	566	3.35	528	1.08
583	1.72	521	3.33	622	13.76	626	0.03

Таблица 1. Продолжение

$\nu^*/\text{см}^{-1}$	$I^{**}/\text{км}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\nu^*/\text{см}^{-1}$	$I^{**}/\text{км}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\nu^*/\text{см}^{-1}$	$I^{**}/\text{км}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\nu^*/\text{см}^{-1}$	$I^{**}/\text{км}\cdot\text{моль}^{-1}$
<i>цис</i> -PhNOO		<i>транс</i> -PhNOO		Ph(NOО)		PhNO ₂	
624	0.02	625	0.76	627	0.25	691	4.07
686	29.14	678	23.73	697	2.57	696	11.58
765	0.59	692	24.28	714	48.30	718	67.25
794	37.66	784	41.19	794	19.54	810	9.86
854	0.02	855	0.01	818	0.67	860	0.01
882	11.63	910	17.71	857	0.03	863	33.17
953	3.52	946	4.23	870	8.98	964	3.18
988	0.08	982	0.01	942	1.99	986	0.00
1008	4.59	1006	0.09	977	0.13	1012	0.27
1015	0.04	1012	1.59	1004	0.04	1021	0.30
1050	2.64	1049	0.41	1020	0.64	1050	3.77
1078	179.21	1113	16.01	1051	3.74	1109	7.23
1121	3.76	1180	208.02	1107	7.26	1131	31.50
1181	46.29	1194	2.87	1158	28.01	1195	0.24
1196	2.20	1197	59.98	1179	33.11	1206	2.88
1205	12.90	1213	5.78	1194	0.05	1346	0.71
1293	42.12	1276	10.27	1219	9.99	1375	11.39
1348	3.91	1364	0.30	1352	0.89	1400	280.45
1383	26.80	1376	3.10	1370	4.56	1504	0.67
1493	10.85	1505	9.66	1505	8.31	1528	7.91
1512	0.03	1528	1.98	1535	6.38	1626	153.82
1611	8.46	1630	1.08	1652	1.52	1648	4.16
1650	24.85	1648	13.81	1657	0.92	1677	58.65
3194	0.52	3196	0.25	3192	0.52	3197	0.84
3208	11.25	3206	10.87	3204	10.86	3209	13.29
3215	16.78	3216	17.34	3212	18.47	3219	14.71
3228	6.14	3228	6.30	3222	8.13	3253	1.18
3329	3.88	3237	2.35	3243	1.35	3253	1.84

* Волновое число нормальных колебаний. ** Интенсивность

Впервые ИК-спектр арилнитрозооксида экспериментально зафиксирован в работе [17] при нагревании ксеноновой матрицы от 2 К до 50 К, содержащей 4-нитрофенилазид, в присутствии кислорода (Рис. 5).

Любопытно, что при температуре 40 К образования нитрозооксидов еще не наблюдается, несмотря на то, что при этой температуре кислород способен быстро диффундировать в матрице.

Авторами [17] обнаружено, что при 50 К *пара*-нитрофенилнитрозооксид существует в виде как *цис*-, так и *транс*-конформеров. Соотнесение проведено на основании сопоставления экспериментальных и расчетных (методом UB3LYP/6-31+G(d)) ИК-спектров. Образование *транс*-конформера, который на $2.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ нестабильнее *цис*-формы, объясняется тем, что конформеры нитрозооксида образуются через различные переходные состояния. Данное обстоятельство обуславливает конкуренцию между реакциями образования *цис*- и *транс*-форм нитрозооксида.

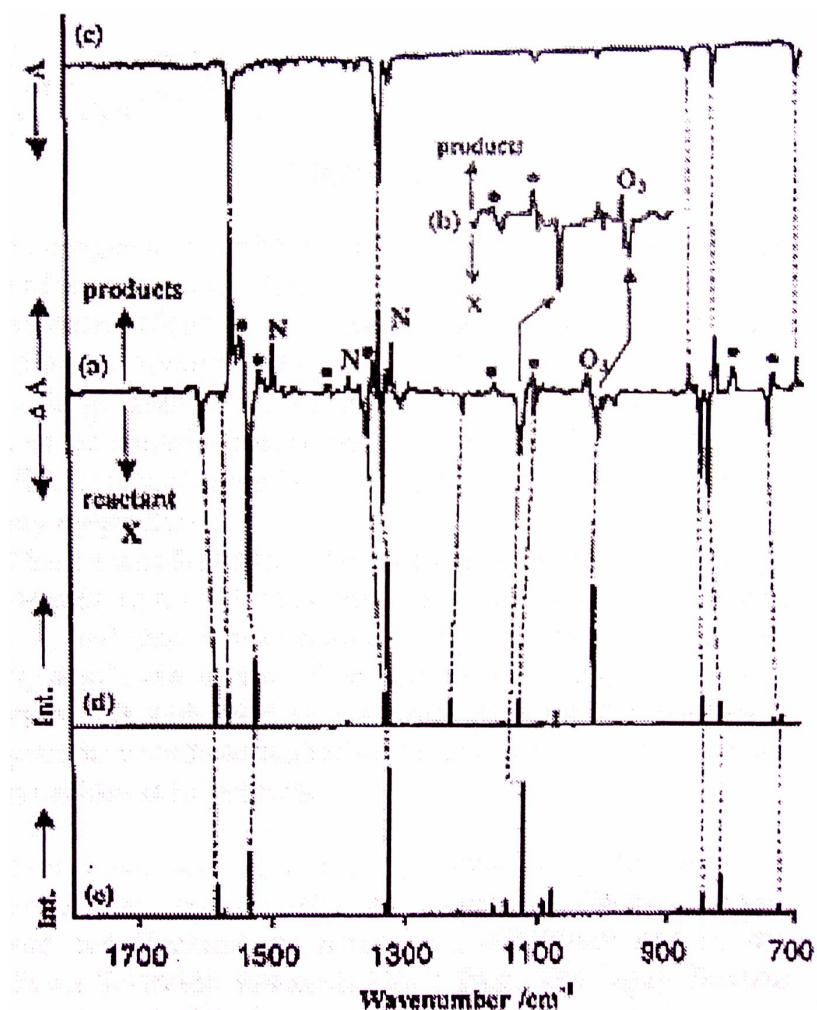


Рис. 5 Различия в ИК-спектре, зарегистрированные при облучении 4-нитрофенилнитрозооксида (пики, направленные вниз) в ксеноновой

матрице, допированной $^{16}\text{O}_2$ (a) и $^{18}\text{O}_2$ (b) при 10K светом с длиной волны >415 нм. В линиях продуктов линии, отмеченные •, N и O₃, соотнесены 4-нитрозонитробензолу, триплетному 4-нитрофенилнитрену и озону соответственно. (b) свидетельствует об изотопных сдвигах линий 4-нитрофенилнитрозооксида в диапазоне 900-1200 cm^{-1} . (c) ИК-спектр 1,4-динитробензола в допированной кислородом ксеноновой матрице при 10K. (d) и (e) ИК-спектры *цис*- и *транс*-формы 4-нитрофенилнитрозооксида, рассчитанные методом UB3LYP/6-31+G*, с поправочным коэффициентом 0.9614

В работе [18] проведено исследование ИК-спектра нитрозооксидов, в частности, *транс*-формы HNOO, неэмпирическими методами. Авторами показано, что для корректного описания спектра *ab initio* методами требуется учет электронной корреляции на уровне теории не менее чем CCSD(T). Наилучшее соответствие с экспериментальными данными об ИК-спектре *транс*-HNOO, полученными в работе [19], наблюдается при использовании методов CR-CCSD(T), CCSD(TQ_f), CCSDT-3(Q_f). В то же время, сопоставимые результаты дает метод теории функционала плотности UB3LYP.

Авторами [18] установлено, что длины связей N-O и O-O одинаковы в пределах 0.01 Å, то есть частица *транс*-HNOO структурно подобна озону. *Транс*-HNOO, как и озон, обладает многоконфигурационным характером, проистекающим из бирадикальной природы частицы. Таким образом, теоретическому исследованию нитрозооксидов препятствуют те же трудности, которые встречаются при исследовании озона.

1.3 Генерация нитрозооксидов

Нитрозооксиды образуются преимущественно при фотоокислении азидов. При фотолизе азид распадается на молекулу азота и синглетный

нитрен, который со временем переходит в основное состояние, которое, согласно авторам [20], является триплетным. Время разрыва N-N-связи, по данным работы [21], составляет 6 пс. Взаимодействие триплетного нитрена с кислородом ведет к образованию нитрозооксидов.

В работе [22] показано, что в ходе облучения *пара*-азидоанилина в присутствии O₂ происходит образование продуктов, поглощающих в видимой области спектра. Это поглощение достигает стационарного значения и при длительном облучении начинает уменьшаться, что свидетельствует о дальнейших фотохимических превращениях первичных продуктов фотолиза. Характерное время фотохимических превращений первичных продуктов на порядок больше времени их образования.

Для выяснения механизма образования этих соединений проведен фотолиз *пара*-азидоанилина при 77 К [22]. В предварительно насыщенных кислородом стеклообразных растворах *пара*-азидоанилина образуется и стабилизируется *пара*-аминофенилнитрен в триплетном состоянии. При нагреве облученных образцов до 105 К в толуоле с тетрагидрофураном или до 98 К в метилциклогексане исчезает сигнал, характерный для *пара*-аминофенилнитрена, и образуется соединение, спектр поглощения которого представляет из себя бесструктурную полосу в области 400-470 нм. В спектре ЭПР при этом не появляются новые линии, свидетельствующие об образовании парамагнитных частиц. В отсутствие O₂ аналогичных изменений в спектре поглощения не наблюдается. Следовательно, триплетный нитрен вступает в реакцию с O₂ и дает аддукт с характерным поглощением в видимой области спектра.

В работе [19] исследована реакция между молекулярным кислородом и нитреном в их основном электронном состоянии в матрицах инертного газа. При разморозке ксеноновой матрицы, содержащей кислород и NH, полученный при фотодиссоциации HN₃, образуется фотолабильный продукт. Продукт идентифицирован как HNOO на основании данных ИК-спектра и

его фотоизомеризации в азотистую кислоту, а также с использованием расчетов ИК-спектра и изотопных сдвигов ^{18}O .

Несмотря на то, что и *цис*-, и *транс*- формы HNOO должны быть устойчивы, в матрице наблюдается только один изомер, по мнению авторов [19], *транс*- HNOO . Предполагается, что причиной этому служит бóльшая термодинамическая устойчивость *транс*- HNOO .

Одной из необычных особенностей образования ароматических нитрозооксидов является сравнительно малая константа скорости взаимодействия нитренов с кислородом. Она примерно на 3-4 порядка меньше, чем константы скорости диффузионно-контролируемых реакций карбена и простейшего нитрена с кислородом (Таблица 2). Авторами [23] предложено следующее объяснение этому феномену. Реакция триплетного фенилкарбена с кислородом экзотермична ($\Delta H = -238.9$ кДж·моль $^{-1}$), в то время как изменение энтальпии реакции фенилнитрена с кислородом составляет -25.9 кДж·моль $^{-1}$. Установлено, что С-О связь карбонилоксида значительно стабильнее N-О связи нитрозооксида, и это является причиной большей скорости окисления карбенов относительно их N-замещенных аналогов.

Таблица 2

Величины константы скорости образования некоторых карбонилоксидов и нитрозооксидов

X-O-O	Константа скорости, л*моль $^{-1}$ *с $^{-1}$
дифенилкарбонилоксид	$5.0 \cdot 10^9$ [24]
4,4'-диметилдифенилкарбонилоксид	$2.2 \cdot 10^9$ [24]
флуореноноксид	$1.4 \cdot 10^9$ [24]
фенилнитрозооксид	$1.31 \cdot 10^6$ [25]
<i>пара</i> -нитрофенилнитрозооксид	$2.0 \cdot 10^5$ [26]
<i>пара</i> -аминофенилнитрозооксид	$(4.5-8.5) \cdot 10^6$ [27]

В работе [23] Лиу, Хададом и Платцом обнаружено, что переходное состояние реакции триплетного нитрена с триплетным кислородом лежит на триплетной ППЭ (Таблица 3). Авторами [28] отмечена интересная особенность: аналогичная окислению разница в значениях констант скоростей арилнитренов и арилкарбенов на 3-5 порядков наблюдается лишь для процессов интеркомбинационной конверсии. Эти обстоятельства косвенно свидетельствуют, что низкая скорость взаимодействия ароматических нитренов с кислородом обусловлена наличием синглет-триплетных переходов промежуточных частиц.

Таблица 3

Активационные барьеры прямой реакции триплетных нитренов с молекулярным кислородом (при 298 К, кДж·моль⁻¹)

реагент	CBS-QB3	B3LYP	B3LYP (CH ₃ CN)
CH ₃ -N	45.6	54.0	51.5
CH ₃ O-N	48.5	59.8	47.3
HOCH ₂ Ph-N	-	55.2	49.4
PhCH ₂ O-N	-	47.3	36.4

В работе [15] проведено обстоятельное исследование реакции образования нитрозооксидов методами ЭПР- и УФ-спектроскопии. Найдено, что после фотоокисления азидов в стеклующихся матрицах при 77 К и последующем нагреве системы до 90 К, когда движение кислорода в матрице становится значительным, в ЭПР-спектре исчезают линии, характерные для триплетных нитренов, и образуется аддукт триплетного нитрена с кислородом [15]. При этом в ЭПР-спектре не отмечено образование новых линий, что свидетельствует о синглетном электронном состоянии образовавшихся частиц. Отсутствие сигналов триплетных нитрозооксидов в ЭПР-спектре позволяет сделать предположение, что триплетные нитрозооксиды либо образуются в концентрации, не поддающейся регистрации, либо расходятся с высокой константой скорости.

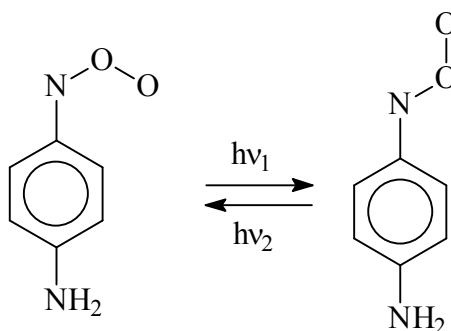
В случае *пара*-азидоанилина методами УФ-спектроскопии в работе [15] зарегистрировано образование как *цис*-, так и *транс*-форм нитрозооксида (Таблица 4). На основании квантово-химического расчета методом CNDO/S авторами в той же работе проведено соотнесение сигнала в более коротковолновой области *цис*-форме, а в более длинноволновой области - *транс*-форме. Как показано авторами [15], *цис*-форма *пара*-аминонитрозооксида является более стабильной, поскольку при нагревании из спектра исчезают линии поглощения, характерные для спектра *транс*-формы.

Таблица 4

Экспериментальные и теоретические величины максимумов поглощения в УФ-спектре производных фенилнитрозооксида

	<i>пара</i> -амино-		<i>пара</i> -нитро-		<i>пара</i> -метил-	
	<i>цис</i> -	<i>транс</i> -	<i>цис</i> -	<i>транс</i> -	<i>цис</i> -	<i>транс</i> -
$\lambda_{\max}$ (эксп, 77К)	495	588	388	-	400	-
$\lambda_{\max}$ (эксп, 300К)	440±5	-	380±5	-	395±5	-
$\lambda_{\max}$ (расч)	406	430	381	393	393	415

Найдено, что при облучении светом с длиной волны 436 или 578 нм происходят взаимные превращения конформеров с высоким квантовым выходом:



Эти выводы согласуются с результатами работы [29], в которой проведено исследование фотохимических трансформаций *пара*-

аминофенилазида в аргоновых матрицах в присутствии и отсутствии кислорода.

Раздельная кинетическая активность изомерных форм *пара*-аминитрозооксида свидетельствует о низкой скорости взаимопревращения конформаций, обусловленной особенностями электронного строения нитрозооксидов.

При нагревании образца до 115 К спектр поглощения нитрозооксида исчезает, и образуется полоса поглощения с $\lambda_{\text{max}}=318$ нм, которую авторы приписывают димерной структуре нитрозооксида. При полном размораживании матрицы образуются нитро- и нитрозосоединения, которые, согласно мнению авторов, являются продуктами распада димера. Таким образом, превращение нитрозооксидов в устойчивые продукты является двухэтапным процессом.

С.В. Зеленцовым предложена другая схема генерации нитрозооксидов. В работе [30] методом ЭПР-спектроскопии и УФ-спектрофотометрии исследованы продукты, образующиеся при фотовосстановлении *пара*-нитроанилина. Авторами предположено, что основным интермедиатом реакции фотовосстановления *пара*-нитроанилина в растворителях является $^1\text{RNOO}$. Его интеркомбинационная конверсия в $^3\text{RNOO}$ – ключевая стадия этого процесса.

В работе [31] предположено, что нитрозооксиды могут образовываться при озонировании фосфиниминов по следующей схеме (Рис. 6)

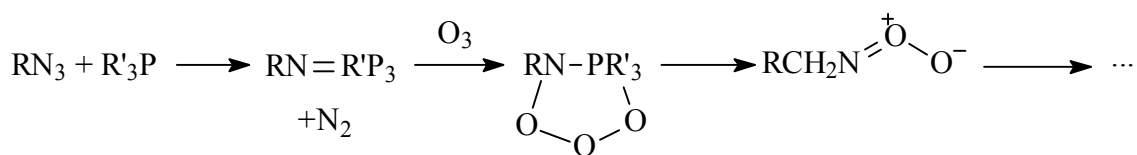


Рис. 6 Возможная схема образования нитрозооксидов при озонлизе фосфиниминов [31]

Следует отметить, что данная схема генерации нитрозооксидов не получила распространения.

1.4 Типичные химические превращения нитрозооксидов

1.4.1 Реакции HNOO

Родоначальник класса нитрозооксидов – HNOO – был экспериментально и теоретически исследован авторами [19] в системе фотоокисления HN_3 . HNOO - химически нестабильная частица, и в продуктах реакции ее зарегистрировать не удалось. Основными продуктами фотоокисления азиды, которое проводилось в ксеноновой матрице при 12К, являются *цис*- и *транс*- изомеры азотистой кислоты, которые образуются в результате внутримолекулярных трансформаций нитрозооксида [19]. При исследовании реакции в газовой фазе происходит дальнейший распад HONO на OH и NO.

Проведен анализ поверхности потенциальной энергии системы $\text{HN} + \text{O}_2$ [19]. Найдено, что существует 2 возможных маршрута изомеризации к глобальному минимуму ППЭ – азотистой кислоте (Рис. 7). Первый путь лежит через изомеризацию нитрозооксида в диоксазиридин с последующей трансформацией в нитросоединение, которое, в свою очередь, превращается в HONO – предшественник газофазных продуктов NO и HO. Термодинамически более предпочтительным является путь, включающий миграцию атома водорода с образованием HOON, распадающимся на NO + OH.

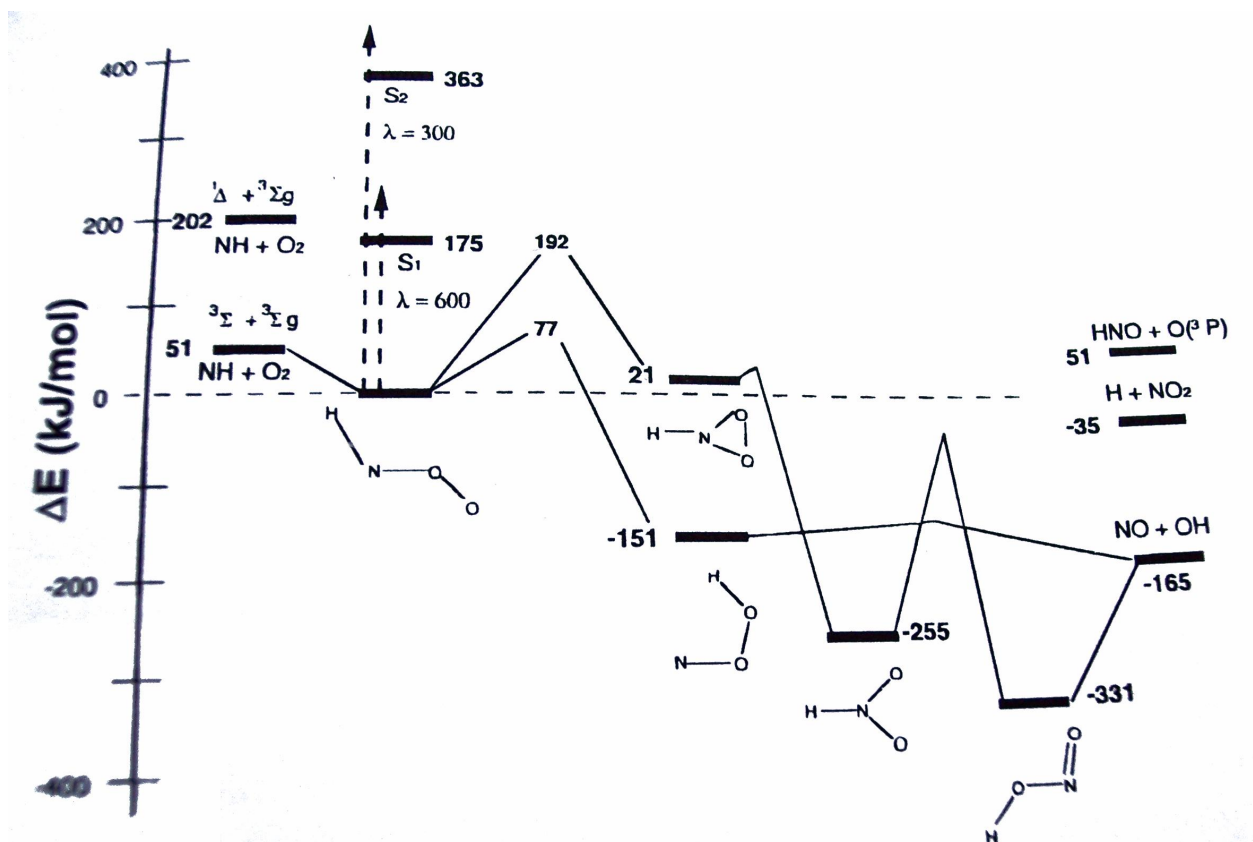


Рис. 7 ППЭ системы $\text{NH} + \text{O}_2$. Энергии рассчитаны методом MRD-CI/6-31G** [32]

Некоторую информацию о минимумах ППЭ можно извлечь из имеющих место фотохимических реакций. Поскольку фотохимическая изомеризация HNOO в HONO происходит при 600 нм, но не при 650 нм, авторы [32] делают вывод, что величина активационного барьера изомеризации лежит в пределах $188\text{--}201 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, и что возбужденное электронное состояние молекулы HNOO имеет примерно такую же энергию относительно основного состояния. После возбуждения изомеризация может произойти как на синглетной возбужденной, так и на основной ППЭ. В последнем случае молекула будет иметь избыток энергии, что позволяет ей легко преодолевать активационные барьеры на всех реакционных маршрутах.

В работе [16] методами MP2 и B3LYP найдено, что *цис*-форма HNOO стабильнее *транс*-формы на $17 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. На основании предположения о мономолекулярной изомеризации нитрозооксида в нитросоединение

проведен поиск стационарных точек, соответствующих этой реакции (Рис. 8). Установлено, что прямого превращения нитрозооксида в нитросоединение не происходит, промежуточным продуктом превращения является диоксазиридин. Авторами показано, что энергетический барьер реакции изомеризации нитрозооксида в диоксазиридин составляет $172 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Столь высокая величина энергии активации свидетельствует о том, что эта реакция не реализуется в отсутствие таких внешних факторов, как нагрев или облучение в УФ-диапазоне. Диоксазиридин может изомеризоваться в нитросоединение с энергией активации, равной $117.2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

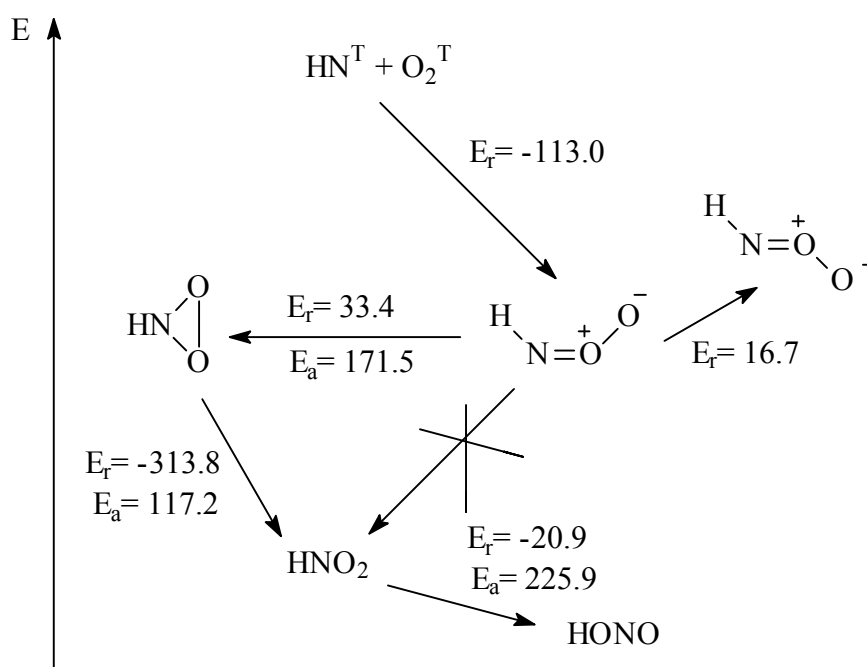


Рис. 8 Анализ ППЭ $\text{HN} + \text{O}_2$

1.4.2 Фотоокисление ароматических азидов

В работе [33] исследован состав продуктов фотолиза фенилазида в ацетонитриле в присутствии кислорода. Показано, что при фотоокислении фенилазида в течении 15 часов $[\text{PhN}_3]_0 = 1.2 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, конверсия 42.0%) наряду с нитробензолом (78.2%) образуются азобензол (5.8%), азоксибензол (9.6%) и нитрозобензол (6.4%). Авторами обнаружено, что единственным первичным стабильным продуктом фотоокисления фенилазида является нитрозобензол.

Образовавшийся нитрозобензол может фотоокисляться до нитробензола либо образовывать азоксибензол.

В работе [34] С.В. Зеленцова с соавторами в качестве основных продуктов фотоокисления в полимерных пленках найдены нитрозо- и азоксисоединения. В то же время, при фотоокислении в бензольных растворах основным продуктом является нитросоединение. Авторы [34] применяли метод конкурирующих реакций, вводя в систему полимер-диазид в качестве добавок моноазиды, которые способны к фотоокислению, но не приводят к образованию связей между макромолекулами. В смесях содержались равные количества обоих азидов. Было установлено, что введение моноазидов чаще всего приводило к увеличению эффективности фотоокисления, причем она увеличивалась с увеличением размера фотоокисляемого азидов. Для объяснения полученных результатов сделаны следующие предположения: 1) кислород поглощается обратимо (и тогда выход продуктов определяется конкуренцией фотоокисления диазида и моноазидов); 2) продукты фотоокисления (или промежуточные частицы) могут служить «перехватчиками» нитренов. Если кислород присоединяется к нитрену обратимо, то выход продуктов для различных азидов будет определяться относительной стабильностью их аддуктов с кислородом. С другой стороны, образующиеся при фотоокислении нитрозосоединения являются ловушками радикальных продуктов и «перехватывают» нитрены, выводя их из дальнейших реакций.

В работе [1] исследован эффект заместителя (*para*-CH₃O и *para*-NO₂) азидов на реакционную способность ароматических нитрозооксидов в реакциях с такими реагентами, как нитрозобензол, бифенилсульфид и бифенилсульфоксид. При анализе продуктов реакций отмечено, что *para*-нитрофенилнитрозооксид обладает большей реакционной активностью относительно фенилнитрозооксида и *para*-метоксифенилнитрозооксида [35].

В работе [36] методами ловушек и меченых атомов показано, что нитрозооксиды ведут себя как электрофильные пероксирадикалы и могут

мономолекулярно изомеризоваться в нитросоединения. Эта особенность нитрозооксидов резко отличается от свойств карбонилксидов, поскольку последние в большей степени проявляют свойства цвиттер-ионов.

Авторами [36] сделана первая попытка выяснить механизм образования нитросоединений. Методом меченых атомов показано, что нитросоединения могут образовываться по двум механизмам. Первый механизм характеризуется тем, что два атома кислорода нитрогруппы образуются из одной молекулы кислорода. В качестве рабочей гипотезы Саваки предположил, что при этом происходит мономолекулярная изомеризация нитрозооксида в нитросоединение через стадию образования диоксазиридина. При реализации же второго механизма атомы кислорода нитробензола получены из 2 разных молекул кислорода, что подразумевает образование нитросоединения через межмолекулярные реакции. Авторы предлагают следующую схему образования нитросоединений (Рис. 9).

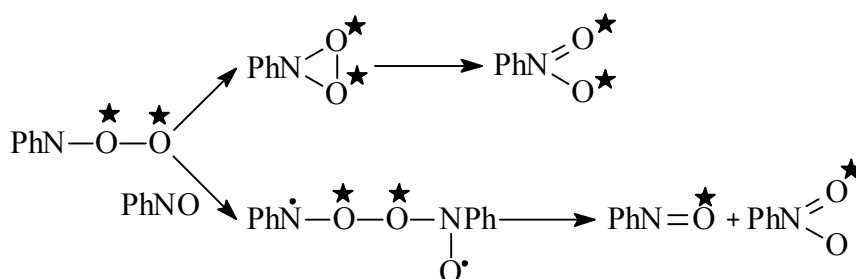


Рис. 9 Механизм гибели нитрозооксидов в отсутствии субстрата окисления

На практике, как показано в той же работе, реализуются оба механизма.

В работе [37] обнаружено послесвечение раствора 4,4'-диазидодифенила в этиловом спирте, содержащем растворенный кислород, при облучении УФ-светом $\lambda > 280$ нм. Введение триплетного фотосенсибилизатора приводит к исчезновению хемилюминесценции продуктов фотоокисления азидов. Предположено, что хемилюминесценция возникает в реакциях с участием синглетного нитрозооксида.

Согласно [38], фотоокисление фенилазида может протекать по безнитренному механизму (Рис. 10).

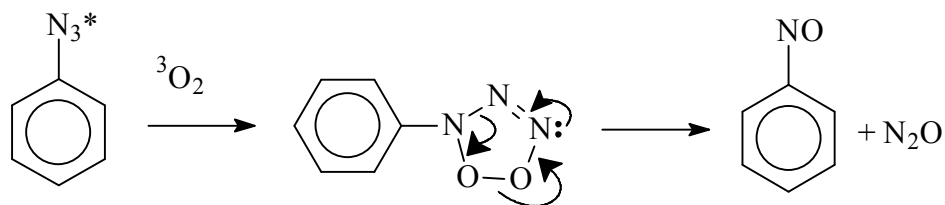


Рис. 10 Безнитренный механизм образования нитрозосоединения при фотоокислении фенилазида

Предложенный механизм объясняет образование в системе закиси азота, обнаруженной методом газовой хроматографии и масс-спектро스코пии, и нитрозосоединения.

В работе Инуи [17] показано, что облучение *пара*-нитрофенилнитрозооксида в ксеноновой матрице при 10К светом с длиной волны >415 нм приводит к образованию 1,4-динитробензола, *пара*-нитрозонитробензола и озона.

При облучении в тех же условиях 4-нитрофенилнитрозооксида светом с длиной волны >590 нм происходит регенерация 4-нитрофенилнитрена [17].

1.4.3 Гибель нитрозооксидов на синглетной ППЭ

В работе [22] показано, что в ходе нагревания нитрозооксида от 77К до 115К нитрозооксид превращается в соединение, имеющее $\lambda_{\max}=336$ нм в метилциклогексане и $\lambda_{\max}=318$ нм в смеси толуола с тетрагидрофураном. Образование конечных стабильных продуктов - *пара*-нитроанилина и *пара*-нитрозоанилина в сравнимых количествах – происходит только при полном размораживании матрицы. Следовательно, общим предшественником *пара*-нитроанилина и *пара*-нитрозоанилина является аддукт триплетного нитрена и O_2 . Предположено [8], что образование нитросоединения протекает через стадию димеризации нитрозооксида либо через стадию мономолекулярной изомеризации нитрозооксида в диоксазирин.

В работе [15] предложена следующая схема реакций превращений триплетного *para*-аминофенилнитрена, позволяющая объяснить одновременное накопление нитрозо- и нитросоединений (Рис. 11).

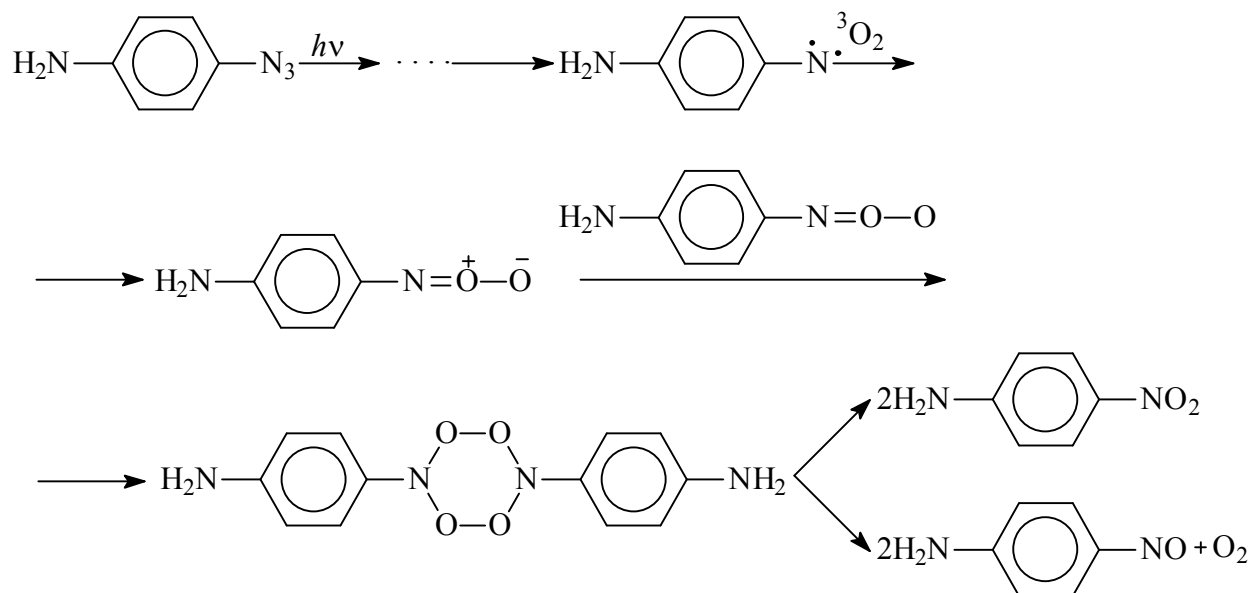


Рис. 11 Механизм фотоокисления *para*-аминофенилнитрозооксида, содержащий стадию димеризации нитрозооксида

Отношение констант скоростей реакций распада димера коррелирует с полярностью матрицы. В неполярных растворителях преобладающим продуктом является *para*-нитроанилин, а в растворителях с высокими диэлектрической проницаемостью или поляризуемостью (бензол, толуол), преимущественно получается *para*-нитрозоанилин. В таком случае, образование только нитрозобензола при фотолизе азидобензола [33] объясняется использованием полярного растворителя.

В работе [16] проведено теоретическое исследование поверхности потенциальной энергии системы $\text{PhN} - \text{O}_2$ (Рис. 12). Методами MP2 и B3LYP найдено, что глобальный минимум на поверхности потенциальной энергии системы $\text{PhN} - \text{O}_2$ соответствует молекуле нитробензола. На $326.3\text{--}343.1$ кДж·моль $^{-1}$ выше по энергии находится фенилдиоксазирин, имеющий неплоскую геометрию. Возможно вращение диоксазиридиновой группы вокруг связи C-N с энергией активации 14.6 кДж·моль $^{-1}$, что способствует

более легкому достижению переходного состояния перегруппировки фенилдиоксазиридина в нитробензол.

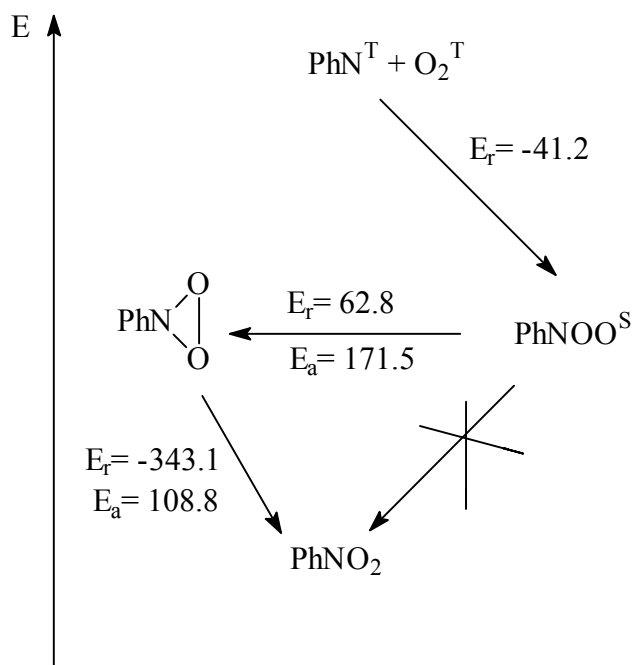


Рис. 12 Анализ ППЭ PhN + O₂ [16]

Значительный энергетический эффект реакции изомеризации диоксазиридина приводит к тому, что нитросоединение может образоваться в синглетном возбужденном состоянии. Переход нитросоединения в основное состояние может приводить к люминесценции в видимой области спектра. Энергия активации, отвечающая изомеризации фенилдиоксазиридина в нитрозооксид, составляет 117.2 кДж·моль⁻¹. Таким образом, оба возможных маршрута реакции – изомеризация в нитросоединение либо превращение в нитрозооксид - затруднены высокими активационными барьерами (113.0 и 117.2 кДж·моль⁻¹), что говорит о достаточной кинетической стабильности диоксазиридиновой структуры.

Как говорилось ранее, в работе [17] при стационарном фотоокислении азидов при 12К обнаружено выделение озона. Для объяснения этого явления авторами предложен следующий механизм. Предположено, что изомеризация арилнитрозооксида в нитросоединение протекает через стадию отрыва атомарного кислорода с его последующим присоединением. В таком

случае, озон образуется при взаимодействии атома кислорода в триплетном состоянии с молекулой кислорода (Рис. 13). Для подтверждения предложенного механизма проведен следующий эксперимент. Ксеноновая матрица, содержащая *para*-нитро-нитрозобензол и избыток озона, подвергалась облучению (>520 нм) при 10 К, при этом происходил фотолиз озона с образованием атомарного кислорода в электронном состоянии 3P . В ходе эксперимента наблюдалось превращение нитрозогруппы в нитрогруппу без побочных продуктов.

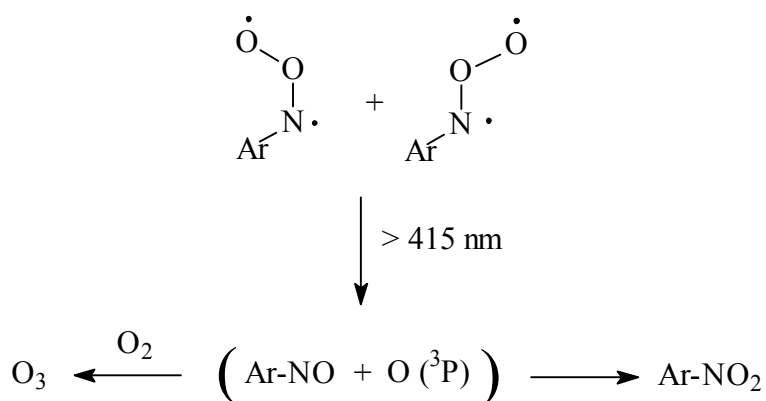


Рис. 13 Предполагаемый механизм образования озона при стационарном фотоокислении ароматических нитрозооксидов

1.4.3.1 Кинетика образования и гибели нитрозооксидов

В работе [25] получены оптические спектры ряда ароматических нитрозооксидов. При импульсном фотолизе ацетонитрильных растворов фенилазида, насыщенных кислородом или воздухом, наблюдается оптическое поглощение в области длин волн 350-460 нм, исчезающее за время порядка нескольких секунд.

В работе [39] исследована кинетика образования и гибели фенилнитрозооксида в ацетонитриле при комнатной температуре. Полученные результаты свидетельствуют о мономолекулярной гибели фенилнитрозооксида. Величина константы этой реакции не зависит от концентрации исходного азиды, что свидетельствует об отсутствии взаимодействий между исходным азидом и синглетным нитрозооксидом.

Определены активационные параметры реакции:
 $\lg A = 9.0 \pm 0.8$ (л*моль⁻¹*с⁻¹), $E_{\text{акт}} = 56 \pm 5$ кДж*моль⁻¹.

Найдено [25], что величина абсолютной константы скорости взаимодействия триплетного фенилнитрена с кислородом при 293 К составляет $k_{O_2} = (2.44 \pm 0.09) \cdot 10^6$ л*моль⁻¹*с⁻¹.

В работе [39] обнаружено, что скорость накопления фенилнитрозооксида не зависит от концентрации кислорода. Причина этого заключается в том, что синглетный нитрен изомеризуется в дидегидроазепин, и равновесие этой реакции сильно сдвинуто в сторону дидегидроазепина, и процесс образования нитрозооксида не лимитируется реакцией триплетного нитрена с кислородом. Применение бензофенона в качестве триплетного сенсibilизатора позволило миновать стадию образования синглетного нитрена и получить активационные параметры реакции триплетного фенилнитрена с кислородом: $\lg A = 9.6 \pm 0.4$ $E_{\text{акт}} = 18 \pm 2$ кДж*моль⁻¹.

Исследовано влияние растворителя на реакционную способность нитрозооксидов [40]. Показано, что гибель нитрозооксидов происходит по кинетическому закону первого порядка. Установлено, что величина константы скорости гибели *пара*-диметиламинофенилнитрозооксида увеличивается на два порядка при переходе от неполярных растворителей к ацетонитрилу. Наблюдаемый эффект противоположен тому, что было обнаружено для бензофеноноксида, константа скорости бимолекулярной гибели которого уменьшалась в 100 раз при переходе от углеводородов к ацетонитрилу [5]. Полярные растворители значительно снижают энергию активации гибели *пара*-диметиламинофенилнитрозооксида: $\lg A = 11.9 \pm 0.2$, $E_a = 65 \pm 1$ кДж*моль⁻¹ (бензол), $\lg A = 3.7 \pm 0.1$, $E_a = 7.8 \pm 0.6$ кДж*моль⁻¹ (ацетонитрил). В ацетоне константа скорости в пределах ошибки эксперимента не зависит от температуры в интервале 275-313 К. В случае фенилнитрозооксида величина константы скорости гибели слабо зависит от природы растворителя.

Расхождение арилнитрозооксидов протекает в соответствии с кинетическим уравнением первого порядка. Это не согласуется с результатами работы [15], где расходование *para*-аминофенилнитрозооксида было подчинено закону второго порядка. Возможно, это несоответствие объясняется непосредственным участием NH_2 -группы *para*-аминофенилнитрозооксида в реакции димеризации, в то время как в случае других заместителей в ароматическом кольце происходит мономолекулярная гибель нитрозооксидов. Установлено, что синглетные нитрозооксиды не реагируют с исходными азидами.

Методом ВЭЖХ исследованы кинетические закономерности образования молекулярных продуктов фотоокисления фенилазида:

- Концентрация азида уменьшается по моноэкспоненциальному закону. Это свидетельствует о том, что азид расходуется по основному каналу – расщеплению на нитрен и молекулу азота, и роль маршрута, связанного со взаимодействием азида с кислородом, ведущего к образованию нитрозосоединения и закиси азота, в условиях эксперимента незначительна.
- В начальный период реакции наблюдается параллельное образование PhNO и PhNO_2 .
- Нитробензол является практически единственным, за исключением смол, стабильным продуктом фотоокисления фенилазида.
- Концентрация нитрозобензола в реакционной смеси сначала растет, проходит через максимум, а к концу реакции падает до нуля, что объясняется его фотолабильностью. В контрольном эксперименте показано, что PhNO в присутствии кислорода подвергается фотопревращению. Однако образования нитробензола при этом не наблюдается.
- Скорость образования и расходования PhNO слабо зависит от концентрации кислорода в растворе.

- Выход нитробензола на израсходованный фенилазид увеличивается с глубиной конверсии.

На основании полученных результатов предложена следующая схема фотоокисления фенилазида (Рис. 14).

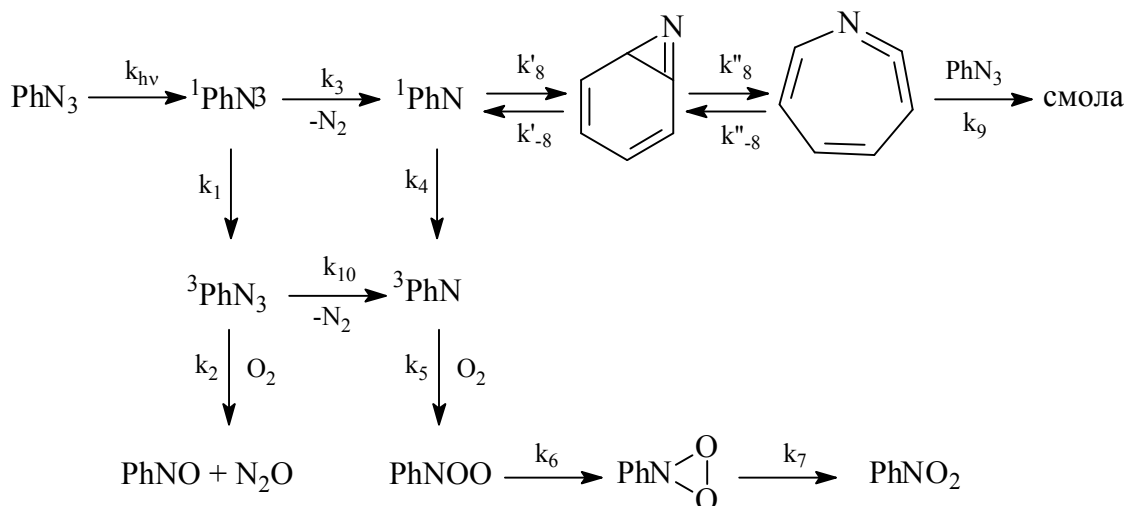


Рис. 14 Предложенная в работе [15] схема фотоокисления фенилазида

В рамках предложенной схемы выражение для скорости образования нитрозобензола имеет вид:

$$\frac{d[PhNO]}{dt} = (1 - \alpha)(1 - \gamma)k_{hv}[PhN_3]_o$$

где $\alpha = k_3/(k_1 + k_3)$ и $\gamma = k_{10}/(k_2[O_2] + k_{10})$ – вероятности распада синглетно- и триплетно-возбужденного азида. Уравнение может объяснить слабую зависимость начальной скорости накопления нитрозобензола от концентрации растворенного кислорода, если предположить, что произведение $k_2[O_2]$ сопоставимо с константой скорости распада триплетно-возбужденного азида k_{10} .

При кинетическом анализе схемы получено выражение для отношения скоростей накопления нитробензола и расходования азида.

$$\frac{d[PhNO_2]}{d[C_o(PhN_3)]} = \frac{\alpha \cdot k_4}{(k_4 + k_8) - (1 - \delta) \cdot k_8} + (1 - \alpha) \cdot \gamma$$

где $\beta = k_4/(k_4 + k_8)$ – вероятность синглет-триплетного перехода для фенилнитрена,

$$\delta = k_8 / (k_8 + k_9)$$

$$\left(\frac{d[PhNO_2]}{d[C_o(PhN_3)]} \right)_{t \rightarrow 0} = a\beta + (1-a) \cdot \gamma$$

$$\left(\frac{d[PhNO_2]}{d[C_o(PhN_3)]} \right)_{t \rightarrow \infty} = a + (1-a) \cdot \gamma$$

Эти уравнения качественно согласуются с экспериментально наблюдаемыми отношениями.

В работе [41] методом импульсного фотолиза получены электронные спектры и исследованы кинетические закономерности мономолекулярной гибели изомерных форм 4-метоксифенилнитрозооксида в ацетонитриле, бензоле и н-гексане. Данное исследование является первым, в котором наряду с электронными спектрами удалось получить константы скорости гибели *цис*- и *транс*-изомеров нитрозооксида (Таблица 5). *Цис*-форма поглощает свет в более коротковолновой области и более лабильна, чем *транс*-форма. Энергия активации гибели *транс*-формы на 5-7 кДж·моль⁻¹ выше, чем *цис*-формы, а предэкспоненциальные множители одинаковы. С ростом диэлектрической проницаемости растворителя величина скорости гибели *цис*-формы *пара*-метоксифенилнитрозооксида растет, в то время как *транс*-форма гибнет медленнее.

Таблица 5

Максимумы поглощения, константы скорости (T = 297 K) и активационные параметры (E_a/кДж·моль⁻¹) реакции гибели изомерных форм нитрозооксида **III** в различных растворителях [41].

растворитель	<i>цис</i> -				<i>транс</i> -			
	$\lambda_{\max}$ /нм	k^I / с ⁻¹	lg A	E _a	$\lambda_{\max}$ /нм	k^{II} / с ⁻¹	lg A	E _a
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	410	4.7±0.6	11.5±0.2	61±1	425	1.00±0.05	11.8±0.1	66.9±0.7
C ₆ H ₆	430	6.9±0.1	12.4±0.1	65.5±0.5	450	0.56±0.04	12.2±0.1	70.4±0.6
CH ₃ CN	430	11.3±0.1	11.7±0.1	60.5±0.3	460	0.37±0.01	11.4±0.2	67.2±0.9

Методом импульсного фотолиза получены электронные спектры (Таблица 6) и исследованы кинетические закономерности мономолекулярной гибели изомерных форм фенилнитрозооксида, *пара*-метил-, *пара*-нитро-, *пара*-бром-, *пара*-диметиламино- и *пара*-метоксифенилнитрозооксидов в ацетонитриле, бензоле и *n*-гексане [42]. Авторами найдено, что *цис*-форма поглощает в более коротковолновой области и более лабильна, чем *транс*-форма, для всех нитрозооксидов за исключением *пара*-(*N,N*-диметиламино)-фенилнитрозооксида. Разница в реакционных способностях двух изомерных форм нитрозооксидов растет при переходе от *n*-гексана к ацетонитрилу.

Таблица 6

Максимумы поглощения изомерных форм нитрозооксидов

пара-R-C₆H₄-NOO ($\lambda_{\max}$ / нм). T = 295 ± 2 К [42].

R		Растворитель		
		CH ₃ CN	C ₆ H ₆	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄
(CH ₃) ₂ N	<i>цис</i> -	500	500	470
	<i>транс</i> -	600	550	520
CH ₃ O	<i>цис</i> -	430	430	410
	<i>транс</i> -	460	450	425
CH ₃	<i>цис</i> -	390	380	390
	<i>транс</i> -	425	410	
H	<i>цис</i> -	380	380	360
	<i>транс</i> -	405	400	
Br	<i>цис</i> -	380	380	380
	<i>транс</i> -	415	410	
NO ₂	<i>цис</i> -	380	-	-
	<i>транс</i> -	380	-	-

Изучены температурные зависимости констант скорости реакции гибели для обеих изомерных форм. В случае *пара*-метоксифенилнитрозооксида во всех растворителях энергия активации для

транс-формы на $5 - 7$ кДж·моль⁻¹ выше, чем для *цис*-формы, а предэкспоненциальные множители в пределах ошибки эксперимента одинаковы. В случае *пара*-диметиламинофенилнитрозооксида в неполярной среде энергии активации гибели обеих частиц одинаковы, в то время как в ацетонитриле величина энергии активации, во-первых, сильно понижается, а, во-вторых, для *транс*-конформера она почти в два раза выше, чем *цис*-конформера. Понижение энергии активации сопровождается уменьшением предэкспоненциального множителя. Для незамещенного фенилнитрозооксида и содержащего электроноакцепторный заместитель *пара*-бром-фенилнитрозооксида в ацетонитриле энергия активации реакции гибели *транс*-изомеров ниже на 8 и 15 кДж·моль⁻¹ соответственно, чем *цис*-изомеров.

1.4.3.2 Изомеризация в диоксазиридин

В работе [2] впервые наблюдалось образование интермедиатов фотораспада нитрозооксидов. На основании спектроскопических и кинетических данных постулировано существование следующих интермедиатов: 4-(диоксазиридинил)-стильбен, 4-(диоксазиридинил)-4'-нитростильбен, 4'-(диоксазиридинил)-4-(диметиламино)-стильбен, 4'-(диоксазиридинил)-4-аминобифенил и 4-(диоксазиридинил)-4'-(нитрен-замещенный)-стильбен. Показано, что диоксазиридины являются активными частицами ($\tau_{1/2} \sim 4$ мин), и с высокими скоростями превращаются в нитросоединения. Скорость изомеризации слабо зависит от заместителя и составляет при 77К 0.0030 ± 0.0005 л*моль⁻¹*с⁻¹.

Авторами [29] была предпринята попытка воспроизвести эксперимент, описанный в работе [2], с целью обнаружить диоксазиридин. При отслеживании изменений ИК-спектра в процессе гибели нитрозооксида (в аргоновой матрице, при 12 К) попытки зарегистрировать участие диоксазиридина в процессе ФО азидов оказались безуспешными.

Предположено [29], что нитрозооксиды изомеризуются в нитросоединения фотохимически.

В работе [17] также предприняты попытки зарегистрировать образование диоксазиридина (при 10-50 К в ксеноновой матрице, допированной 5% кислорода). Но, несмотря на то, что изомеризация диоксазиридина затруднена высоким потенциальным барьером, методами ИК-спектроскопии не удалось зафиксировать существования диоксазиридина.

1.4.3.3 Реакция с нитренами

Расчетными методами показано, что как нитрозооксиды, так и диоксазиридины реагируют с триплетным фенилнитреном с большим тепловым эффектом (Рис. 15), что может делать эти процессы конкурентными с реакцией нитрена с кислородом [23]. Таким образом, при стационарном фотолизе азидов, когда в реакционной системе постоянно присутствует нитрен, открывается эффективный канал расходования нитрозооксидов, ведущий к образованию нитрозосоединений.

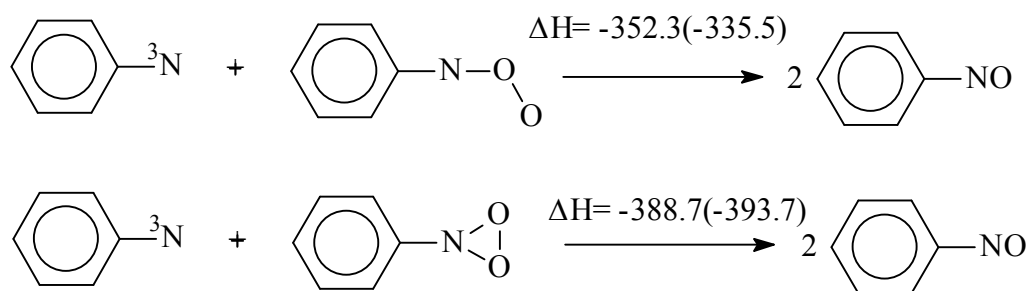


Рис. 15 Реакция нитренов с диоксазиридинами и нитрозооксидами как источник нитрозосоединений

1.4.4 Гибель нитрозооксидов на триплетной ППЭ

В работе [38] обнаружено, что введение в систему фотоокисления ароматических азидов триплетных сенсбилизаторов (Me_2CO , PhCOMe) увеличивает выход нитросоединения. Подобный эффект был достигнут с

использованием *пара*-замещенных арилазидов. Причиной этому явлению, по мнению авторов, может служить увеличение скорости синглет-триплетного перехода как синглетных нитренов, так и нитрозооксидов в синглетном состоянии. Абрамовичем отмечено, что применение, напротив, синглетных сенсibilизаторов не дает эффекта [38].

В то же время, авторами [43] найдено, что введение в реакционную смесь триплетных фотосенсibilизаторов значительно увеличивает выход нитрозосоединений, в то время как выход азосоединений увеличивается незначительно, а выход нитросоединений не изменяется. Наибольший эффект фотосенсibilизации наблюдается в случае фотосенсibilизаторов, энергии триплетных уровней которых имеют величину 250-260 кДж·моль⁻¹. Установлено, что наибольший вклад в этот эффект вносят процессы интеркомбинационной конверсии нитрозооксидов.

В работе [34] высказано мнение, что важную роль в фотоокислении азидов играет триплетное возбужденное состояние нитрозооксидов. Триплетный нитрозооксид, отрывая атом водорода от органического соединения, распадается на гидроксирадикал и нитрозосоединение. При взаимодействии нитрозосоединения с другой частицей нитрозооксида в триплетном состоянии образуются нитро- и нитрозосоединения соответственно. На основании этого предложена следующая схема (Рис. 16).

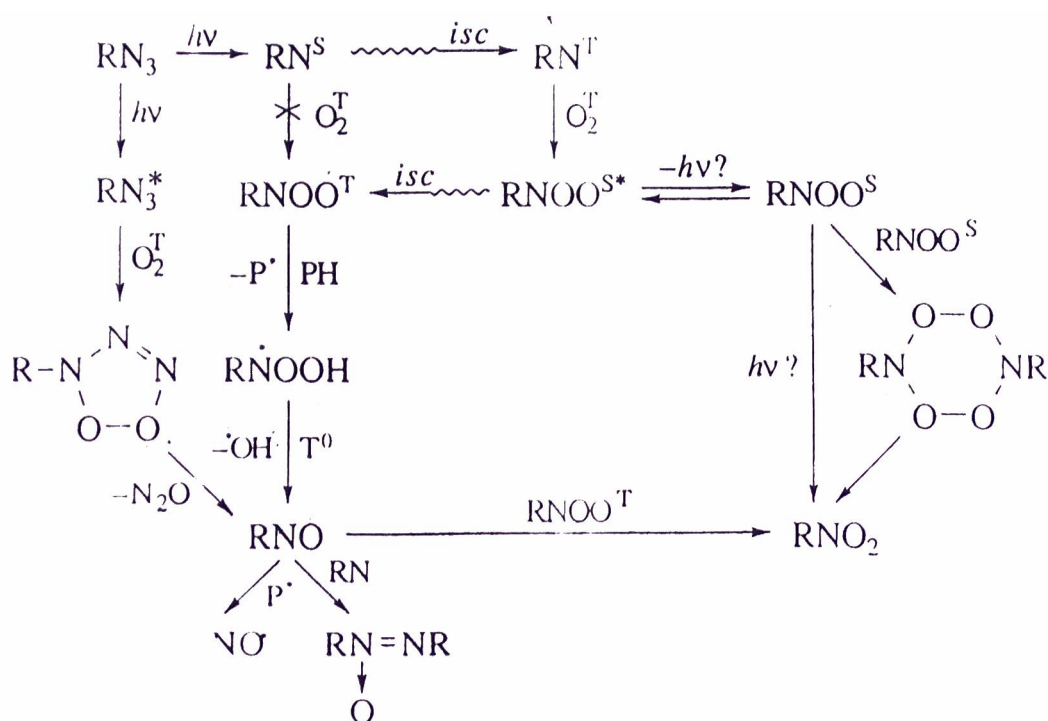


Рис. 16 Механизм фотоокисления азидов, предполагающий участие триплетной формы нитрозооксидов [34]

В работе [44] приведены доводы в пользу участия триплетных нитрозооксидов в реакции фотоокисления азидов. Эти частицы образуются в результате интеркомбинационной конверсии соответствующих синглетных нитрозооксидов и отличаются высокой реакционной активностью. Квантово-химические расчеты в рамках метода CASSCF(8,6)/6-31G(d) показали, что основное состояние $HNOO$ – синглетное, а триплетное расположено на $80.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ выше. Методом CASSCF(3)/6-31G(d) * на синглетной и триплетной поверхности потенциальной энергии обнаружено по 2 локальных минимума, и для каждого из них рассчитана энергия системы в альтернативном мультиплетном состоянии (Таблица 7). Сделан вывод, что на ППЭ C_6H_5NOO существует стационарная точка, в которой энергии синглетного и триплетного состояний практически равны, поэтому перемещение по ППЭ, соответствующее интеркомбинационной конверсии

* CASSCF(3) – волновая функция строилась из 3 детерминантов, что соответствует CASSCF(2,2) для синглетного и CASSCF(2,3) для триплетного состояний.

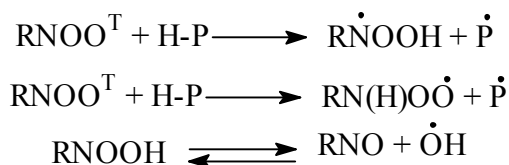
C_6H_5NOO , можно представить в виде $S(2) \rightarrow S(3) \rightarrow T(3)$, где $S_{(i)}$ и $T_{(i)}$ – синглетное и триплетное состояние молекулы с i -ой геометрией.

Таблица 7

Минимумы на синглетной и триплетной ППЭ фенилнитрозооксида, локализованные методом CASSCF(3) [44]

Свойство	Номер минимума			
	1	2	3	4
E^1_S /Хартри	-434.05507	-434.09228	-434.07073	-434.03263
E^2_T /Хартри	-434.02479	-434.05263	-434.07178	-434.04372
$R(O-O)$ /нм	0.1352	0.1259	0.1305	0.1369
$R(N-O)$ /нм	0.1203	0.1292	0.1382	0.1337
$R(C-N)$ /нм	0.1397	0.1423	0.1406	0.1404
$A(O-O-N)$ /градусы	122.5	112.0	111.0	118.7
$A(C-N-O)$ /градусы	124.1	118.1	111.9	122.8
$D(C-N-O-O)$ /градусы	0.0	0.8	67.8	0.0
$D(C-C-N-O)$ /градусы	0.0	47.4	15.2	0.0

Таким образом, если перегруппировка $RNOO^S$ затруднена, то происходит его интеркомбинационная конверсия в $RNOO^T$. Последнее соединение – сильный окислитель. Одной из возможностей является реакционный маршрут триплетный аддукт **а** N-гидропероксиамильный радикал **а** нитрозосоединение, что схематически можно изобразить при помощи реакций:



Здесь H-P – органическая молекула, содержащая связь C-H, например, органический растворитель.

Квантово-химические расчеты для модели с $R = CH_3$ привели к энергиям активации отрыва водорода атомами азота и кислорода, равным 67.2 и 75.6 кДж·моль⁻¹ соответственно. Сделан вывод, что эти реакции могут конкурировать друг с другом. Протекание этих процессов косвенно подтверждается методом спиновых ловушек.

Триплетные нитрозооксиды также могут распадаться с отщеплением либо синглетного молекулярного кислорода, либо триплетного атомарного кислорода в триплетном состоянии:



Для $R=H$ реакция (1) была изучена методами квантовой химии. Энергия активации процесса (1), рассчитанная методом G2, составляет 50.4 кДж·моль⁻¹. В пользу вовлеченности 1O_2 в реакцию свидетельствует уменьшение относительного выхода продуктов ФО при добавлении в систему антрацена, являющегося ловушкой 1O_2 . Энергия активации процесса (2), также определенная методом G2, составляет 117.6 кДж·моль⁻¹. Реакция является экзотермической, ($\Delta H = -9.2$ кДж·моль⁻¹).

1.4.5 Реакция с нитрозосоединениями

Радикальная природа нитрозооксидов подтверждается возможностью взаимодействия с нитрозобензолом [9]. Так, добавление 20 мМ *пара*-хлор-нитрозобензола к 5 мМ фенилазида дает 40%-ый выход *пара*-хлор-нитробензола и только следовые количества нитробензола. Авторами предложена следующая схема реакции нитрозооксидов с нитрозосоединениями (Рис. 17).

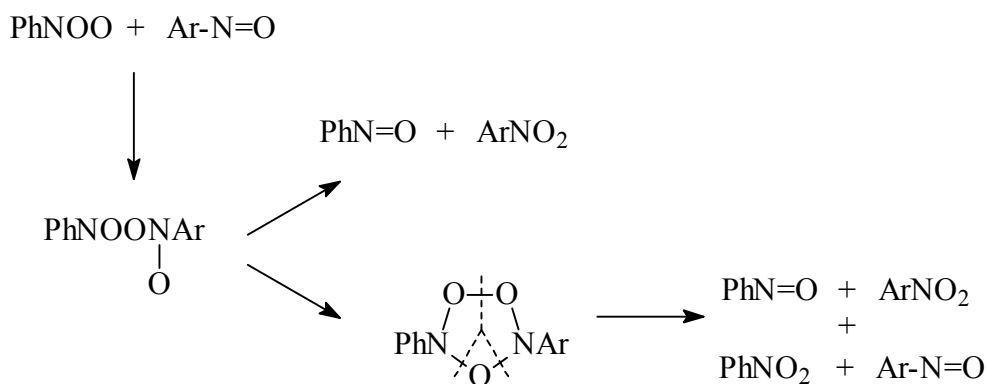


Рис. 17 Предложенный в работе [9] механизм взаимодействия нитрозооксидов с нитрозосоединениями

Изучена сравнительная реакционная активность нитрозооксидов [9]. Найдено, что в ряду реагентов $\text{PhNO} \gg \text{Ph}_2\text{S} > \text{Ph}_2\text{SO} > \text{PhH}$ окислительная способность нитрозооксидов уменьшается.

1.4.6 Реакция с углеводородами

В работе [35] в процессе фотоокисления ароматических азидов в бензоле обнаружено образование фенола. Авторы объясняют образование фенола взаимодействием бензола и нитрозооксида. Предложена следующая схема реакции (Рис. 18). Согласно [9], нитрозооксиды подобным образом взаимодействуют с алканами, образуя гидроксильную и карбонильную группу. Относительные скорости реакций с алканами уменьшаются в ряду третичные > вторичные > первичные алканы.

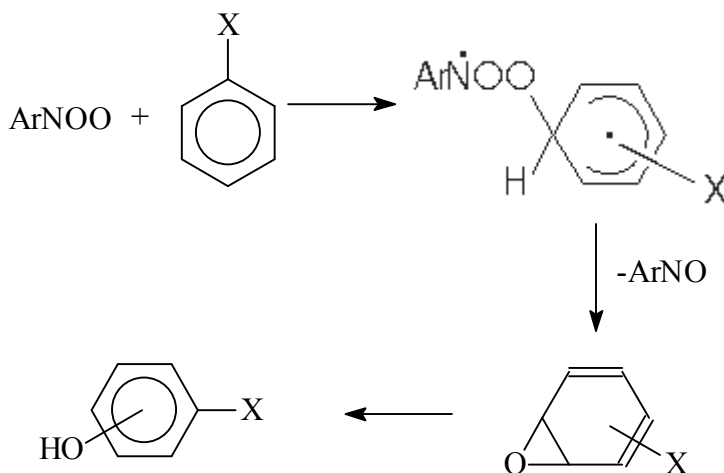


Рис. 18 Реакция арилнитрозооксидов с ароматическими соединениями

1.4.7 Реакция с сульфидами и сульфоксидами

При ФО ароматических азидов происходит окисление дифенилсульфидов и сульфоксидов до дифенилсульфоксидов (Рис. 19) и сульфонов (Рис. 20), соответственно. Сравнительный эксперимент показал, что дифенилсульфид в 5.7 раз активнее дифенилсульфоксида. Относительная активность резко контрастирует с реакцией с карбонилоксидами, где реакционная способность дифенилсульфоксида значительно превышает реакционную способность дифенилсульфида. В то время как карбонилоксиды нуклеофильно атакуют сульфоксиды, нитрозооксиды реагируют как электрофильные частицы.

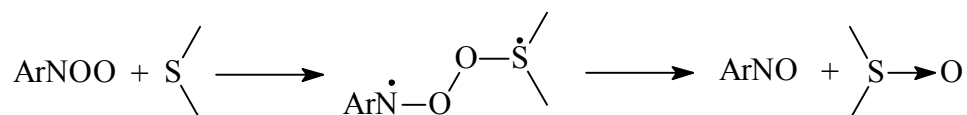


Рис. 19 Реакция арилнитрозооксидов с сульфидами

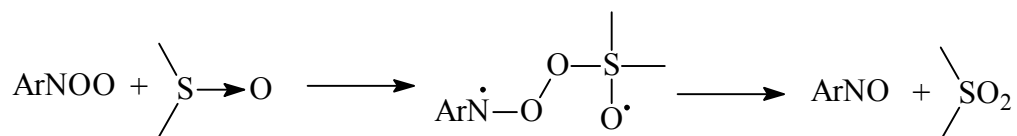


Рис. 20 Реакция арилнитрозооксидов с сульфоксидами

1.4.8 Реакция с олефинами

Нитрозооксиды реагируют с олефинами. Известно, что реакция нитрозооксидов со стиролом идет с разрывом С-С-связи [9]. Фотоокисление 10 мМ стирола и 5 мМ фенилазида в присутствии кислорода приводит к образованию 7% нитробензола, 18% бензальдегида и 6% имина PhCH=NPh в расчете на израсходованный азид. В то же время, при фотоокислении 5 мМ α-метил-стирола и 10 мМ фенилазида образуется 12% нитробензола, 9% метилфенилкетона и 13% имина PhMeC=NPh. Образования эпоксидов в ходе процесса не происходит. Контрольный опыт показал, что имин образуется

только при фотолизе смеси азида, олефина и кислорода. Взаимодействия между азидом и олефином обнаружено не было. На основании этих данных предложена следующая схема реакции (Рис. 21).

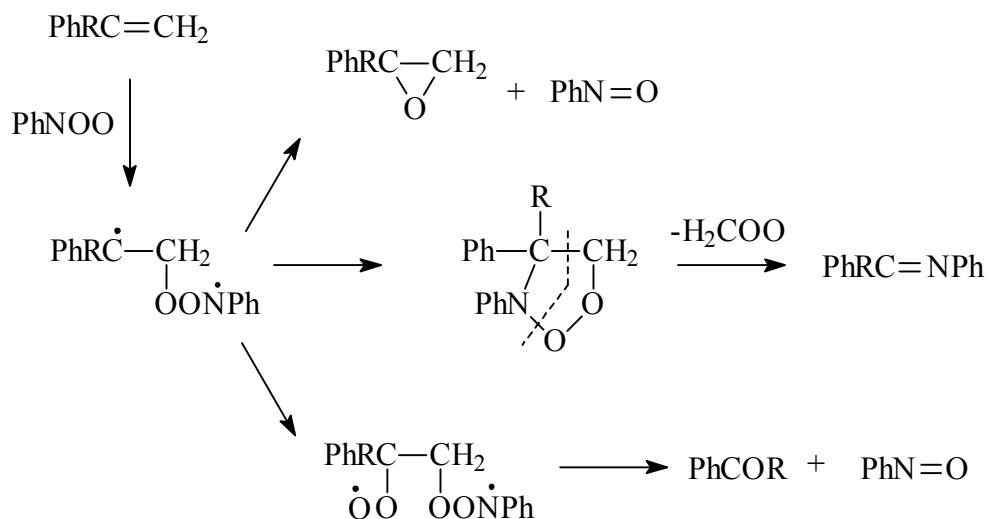


Рис. 21 Предполагаемый в работе [9] механизм взаимодействия нитрозооксидов с олефинами

В работе [45] методом импульсного фотолиза изучена реакционная способность фенилнитрозооксида, *пара*-CH₃-, *пара*-NO₂-, *мета*-NO₂- и *пара*-Br-фенилнитрозооксидов при взаимодействии с рядом олефинов в ацетонитриле при комнатной температуре. Найдено, что в присутствии олефинов времена жизни нитрозооксидов уменьшаются с увеличением концентрации олефина, а скорость их расходования описывается кинетическим уравнением первого порядка. Зависимости эффективной константы скорости гибели нитрозооксидов от концентрации олефинов имеют линейный характер. Установлены кинетические характеристики реакции фенилнитрозооксида с гексеном-1: $\lg A = 7.9 \pm 0.4$ (л·моль⁻¹·с⁻¹), $E_{\text{акт}} = 38 \pm 2$ кДж·моль⁻¹. Введение электроноакцепторного заместителя в бензольное кольцо нитрозооксида повышает скорость его взаимодействия с олефинами, что свидетельствует об электрофильном характере нитрозооксидов.

Показано, *цис*-изомер, в отличие от *транс*-изомера, практически не реагирует с тетраметилэтиленом [41]. Таким образом, при достаточно большой концентрации тетраметилэтилена ($0.21 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) в системе остается только нереакционноспособный *цис*-изомер нитрозооксида, и возможно получить его спектр отдельно от *транс*-изомера.

Обнаружено [22], что выход *пара*-нитрозоанилина (относительно выхода *п*-нитроанилина) повышается добавками триэтиламина (ТЭА) (Таблица 8). Предполагается, что в этом случае *пара*-нитрозоанилин образуется по реакции диамагнитного аддукта с ТЭА.

Таблица 8

Влияние добавки триэтиламина на отношение химических выходов
пара-нитро- и *пара*-нитрозоанилина

Растворитель	Концентрация триэтиламина, М		
	0	0.01	0.1
Гексан	2.4	0.96	0.79
Толуол	0.76	0.61	0.11

1.5 Выводы

Обзор литературы показывает, что нитрозооксиды являются частицами с уникальными свойствами, и их исследование, как теоретическое, так и экспериментальное, сопряжено со значительными трудностями. В настоящее время не существует единой схемы фотоокисления ароматических азидов, позволяющих объяснить все многообразие протекающих в системе процессов. Литературные данные зачастую противоречивы. В частности, до сих пор остается открытым вопрос о существовании диоксазиридина и его роли как предшественника нитросоединений. Также является нерешенной задача о реакции расходования нитрозооксидов, поскольку гипотезы о термической изомеризации нитрозооксида в диоксазиридин и о димеризации нитрозооксида не находят подтверждения. Кроме того, нет теории,

объясняющей природу образования нитро- и нитрозосоединений и при этом не противоречащей накопленному массиву знаний о процессе фотоокисления азидов.

Литературные данные свидетельствуют о том, что нитрозооксиды характеризуются близостью возбужденного триплетного состояния к основному электронному состоянию. Это обстоятельство необходимо учитывать при анализе как схемы фотоокисления азидов, так и исследовании реакционной способности нитрозооксидов по отношению к любым реагентам.

2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Свойствам нитрозооксидов посвящено небольшое количество теоретических работ. Одной из причин является сложность электронного строения нитрозооксидов. Волновая функция нитрозооксидов обладает частично многоконфигурационным характером, что значительно ограничивает круг корректно описывающих исследуемую систему методов. Дополнительным препятствием является ресурсоемкость адекватных методов, что делает их неприменимыми к расчету свойств ароматических производных нитрозооксидов.

При выборе методов расчета мы использовали в качестве основного критерия согласование теоретических результатов и экспериментальных данных. В первую очередь представляет интерес сравнение спектральных данных, поскольку ИК- и УФ-спектроскопия являются основными инструментами экспериментального изучения нитрозооксидов. По этой причине выбор модели ориентирован на спектральные характеристики.

В качестве модельного соединения мы использовали *транс*-HNOO. Этот выбор обусловлен тем, что для *транс*-HNOO существуют данные ИК-спектра, полученные экспериментальным путем [18]. Кроме того, в работе [18] авторы исследовали строение и положение линий поглощения ИК-спектра *транс*-HNOO такими методами, как CR-CCSD(T), CCSD(TQ_f), CCSDT-3(Q_f). Показано [18,19], что вышеупомянутые методы дают прекрасное соответствие с экспериментальными данными, что позволяет использовать их в качестве эталонных методов.

При моделировании ИК-спектров важнейшее значение имеет правильное воспроизведение длин связей исследуемых соединений, поскольку величины длин связей тесно связаны с положениями полос поглощения. По этой причине мы уделили особое внимание точному расчету межатомных расстояний нитрозооксидной группы (Таблица 9). Также в сравнительных целях в таблице приведены данные работы [18].

При анализе таблицы обращает на себя внимание неточность воспроизведения строения *транс*-HNOO методами теории возмущений (MP2, UMP2, MP4(SDQ)), переоценивающих длину связи N-O ($>1.35\text{\AA}$), и конфигурационного взаимодействия (QCISD, QCISD(T)), предсказывающими $r(\text{N-O}) < r(\text{O-O})$ и, следовательно, большую величину $\Delta(\nu_{\text{N-O}} - \nu_{\text{O-O}})$ ($>200\text{ см}^{-1}$), что противоречит данным ИК-спектроскопии (38 см^{-1}). Возможная причина плохого воспроизведения волновой функции вышеперечисленными методами - многоконфигурационный характер Ψ *транс*-HNOO – подтверждается высокой точностью результатов MCSCF методов с активным пространством (8,7) и более. Следовательно, для *транс*-HNOO учет статической электронной корреляции не менее важен, чем учет динамической корреляции.

Таблица 9

Геометрические параметры *транс*-HNOO

Метод расчета	$r(\text{O-O})$ / $\text{\AA}$	$r(\text{N-O})$ / $\text{\AA}$	$r(\text{N-O}) -$ $r(\text{O-O})$ / $\text{\AA}$	$\nu(\text{N-O})$ / см^{-1}	$\nu(\text{O-O})$ / см^{-1}	$\nu(\text{N-O}) -$ $\nu(\text{O-O})$
HF/cc-pVTZ [18]	1.288	1.190	-0.098	1698	979	719
MP2/aug-cc-pVDZ	1.263	1.382	0.119	2048	930	1118
UMP2/aug-cc-pVDZ	1.285	1.353	0.068	-	-	-
QCISD(T)/6-311+G(d) [18]	1.305	1.298	-0.007	1152	948	204
CASSCF(8,7)/aug-cc-pVDZ	1.300	1.310	0.010	1227	1047	180

Таблица 9. Продолжение

Метод расчета	r(O-O) / Å	r(N-O) / Å	r(N-O)- r(O-O) / Å	v(N-O) / см ⁻¹	v(O-O) / см ⁻¹	v(N-O)- v(O-O)
CASSCF(8,7)/aug- cc-pVTZ	1.297	1.306	0.009	-	-	-
CASSCF(8,7)/aug- cc-pVQZ	1.294	1.303	0.009	-	-	-
CASSCF(8,7)/CBS3	1.292	1.302	0.010	-	-	-
CASPT2(8,7)/aug- cc-pVDZ	1.303	1.319	0.016	-	-	-
B3LYP/6-31G(d)	1.290	1.282	-0.008	1273	1144	129
UB3LYP/6-31G(d)	1.299	1.311	0.012	1147	985	162
CR-CCSD(T)/cc- pVTZ [18]	1.281	1.288	0.007	1219	1152	67
CCSD(TQ _f)/cc- pVTZ [18]	1.290	1.303	0.013	1167	1085	82
CCSDT-3(Q _f)/cc- pVTZ [18]	1.286	1.306	0.020	1184	1093	91
Эксперимент [18]	-	-	-	1092.3	1054.5	37.8

Следует отметить, что результаты B3LYP-метода несколько улучшаются при использовании волновой функции неограниченного вида Ψ_{UKS} (по сравнению с использовавшимся в работе [16] RB3LYP), поскольку волновая функция нитрозооксидов обладает многоконфигурационным характером [32] (хотя и с доминирующим вкладом одного детерминанта), и раздельное описание движения α - и β - электронов является более гибким для

конструирования волновой функции с учетом бирадикального характера нитрозооксидов.

Что удивительно, результаты метода теории функционала плотности UB3LYP [46-49] в пределах 0.01 Å для длин связи и 0.5 градусов для углов совпадают с результатами эталонных методов. Кроме того, метод UB3LYP в очень хорошем соответствии с экспериментальными данными воспроизводит положения характерных полос поглощения нитрозооксидной группы. Способность DFT-методов качественно описывать системы, частично обладающие многоконфигурационным характером, была описана Д.Кремером на примере изоэлектронных аналогов нитрозооксидов – карбонилоксидов [50]. В работах [18,19] также отмечено хорошее соответствие экспериментальных ИК-частот нитрозооксидов с теоретическими, полученными с использованием функционала B3LYP.

Выбор метода расчета максимумов УФ-спектра обусловлен следующими соображениями. Нами рассчитаны различными методами положения максимума поглощения *транс*-HNOO и соответствующие им силы осциллятора (Таблица 10). Предсказываемая *ab initio* и DFT-методами величина $\lambda_{\max}$ находится в диапазоне 241-263 нм[†]. Подобная близость результатов, рассчитанных с учетом различных теорий учета электронной корреляции, свидетельствует о достоверности полученных данных, несмотря на отсутствие экспериментальных работ в области исследования УФ-спектра алифатических нитрозооксидов. Кроме того, малый разброс результатов делает допустимым применение методов TD-DFT [51-53], в частности, с использованием гибридного функционала B3LYP.

[†] Согласно результатам полуэмпирического метода ZINDO/S, положение максимума поглощения *транс*-HNOO находится в более длинноволновой области. Расхождение с результатами более совершенных методов, по всей видимости, объясняется особенностями параметризации ZINDO/S.

Положения максимумов поглощения спектра и соответствующие величины силы осциллятора электронного спектра *транс*-HNOO, рассчитанные в различных приближениях

	$\lambda_{\max}$ / нм	f_{osc}
ZINDO/S	308.2	0.4269
CAS(8,7)/ 6-31G(d)	253.7	0.1262
CAS(14,12)/	247.6	0.1231
TD-UOLYP/	240.9	0.1136
SAC-CI/	254.8	0.1939
CCSD/	240.5	0.1561
TD-UB3LYP/6-31G(d)	249.1	0.1316
/6-311+G(d,p)	262.7	0.1484
/6-311++G(2d,2p)	262.4	0.1432
/cc-pVDZ	248.8	0.1282
/cc-pVTZ	255.7	0.1339
/cc-pVQZ	259.1	0.1357
/cc-pV5Z	261.8	0.1392
/cc-pV6Z	262.8	0.1404
/aug-cc-pVDZ	262.4	0.1419
/aug-cc-pVTZ	263.2	0.1410
/aug-cc-pVQZ	263.4	0.1409

Таким образом, DFT-методы являются надежным инструментом для расчета геометрических, электронных и спектральных свойств ароматических нитрозооксидов.

Для выбора базисного набора потребовался дополнительный ряд расчетов, который проводили с использованием метода TD-UB3LYP (Таблица 10). При наращивании сложности базисного набора в каждом ряду

(базисные наборы Попла, базисные наборы Даннинга $ss-pVNZ$, $aug-ss-pVNZ$) с использованием метода TD-UB3LYP наблюдается выход λ_{max} на асимптотический предел 264 нм. Анализ рядов базисных наборов показывает, что использование $ss-pVQZ$ и более сложных наборов очень незначительно отражается на величине λ_{max} , что позволяет остановить выбор на использовании трижды расщепленных базисных наборов. Также необходимо отметить, что добавление в базисный набор диффузных функций (см. ряд $aug-ss-pVDZ - aug-ss-pVTZ$) позволяет достичь более быстрого выхода на асимптотический предел по сравнению с рядом $ss-pVNZ$. Таким образом, для расчета положения максимумов УФ-спектра R-Ph-NOO наиболее целесообразным представляется использовать трижды расщепленный с добавлением диффузной и поляризационной d-функции для неводородных атомов и с добавлением p-функции для атомов водорода базисный набор 6-311+G(d,p) [54-57]. Необходимо отметить, что геометрическое строение нитрозооксидов корректно описывается с использованием более простых методов, в частности, 6-31G(d) [58-60].

Выбор метода учета сольватации проводился на примере ацетонитрила, поскольку ацетонитрил[‡] является наиболее вероятным комплексообразователем по отношению к нитрозооксиду. Действительно, согласно нашим результатам, фенилнитрозооксид образует комплекс с ацетонитрилом состава 1:1, который стабилизируется за счет водородных связей (Рис. 22). Следует отметить, что геометрические параметры фенилнитрозооксида в комплексе изменяются незначительно (Таблица 11).

Оптимизация частицы фенилнитрозооксида в рамках теории неспецифической сольватации РСМ [61-64] также приводит к незначительному изменению геометрических параметров. Результаты методов специфической и неспецифической сольватации согласуются между

[‡] Помимо ацетонитрила, в настоящей работе также исследовалось влияние бензола и гептана. Выбор обусловлен тем, что в экспериментальных работах использованы эти растворители.

собой (Таблица 11), что косвенно свидетельствует о корректности моделирования.

Поскольку изменение геометрических параметров нитрозооксидов при оптимизации с учетом среды сольватации невелико, представляется разумным не учитывать влияние растворителя на структуру нитрозооксидов и использовать менее ресурсоемкий метод неспецифической сольватации РСМ.

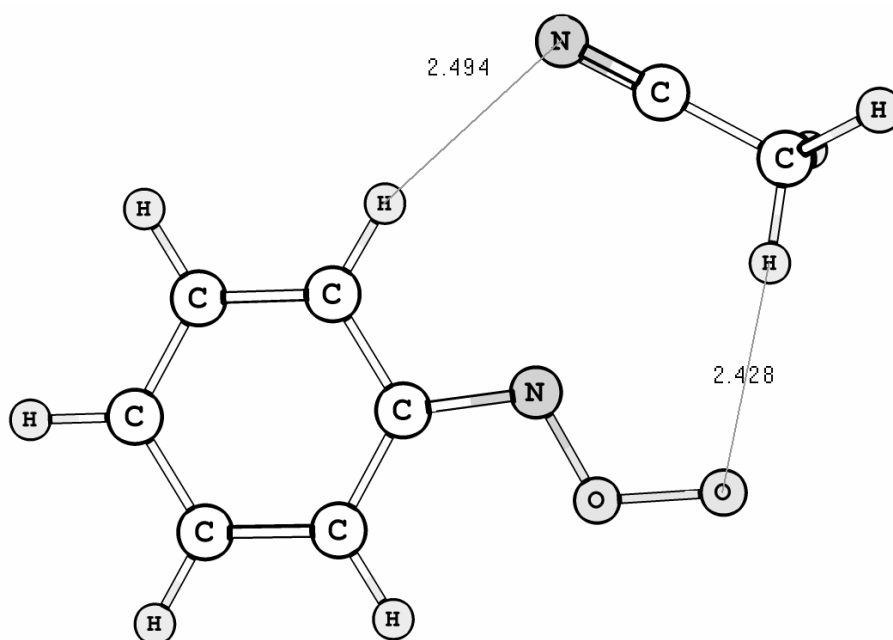


Рис. 22 Строение комплекса *транс*-фенилнитрозооксида с ацетонитрилом

Различная реакционная способность *цис*- и *транс*-форм нитрозооксидов, продемонстрированная в работе [41], обуславливает необходимость их отдельного теоретического исследования. Согласно нашим данным, нитрозооксиды характеризуются высокой энергией активации конформационного перехода, что свидетельствует о низкой скорости взаимного превращения [65].

Изменение геометрических параметров фенилнитрозооксида при учете среды сольватации с помощью различных методик

	Газовая фаза	Ацетонитрил.	
		Специфическая сольватация	Неспецифическая сольватация (PCM)
$R(O-O) / \text{\AA}$	1.309	+0.010	+0.007
$R(N-O) / \text{\AA}$	1.334	-0.004	-0.006
$A(N-O-O) / \text{град}$	114.2	-0.4	0.0
$A(R-N-O) / \text{град}$	110.0	+1.0	+0.3
$\Delta E / \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	0.0	-13.0	2.3

При исследовании локализации электронной плотности на атомах нитрозооксидной группы использовали метод естественных связевых орбиталей (NBO) [66-71], результаты которого являются более надежными по сравнению с результатами методов Малликена [72] и Лёвдина [73].

Для проведения расчетов использовались программные пакеты US Gamess rev. R2 [74], PC Gamess v6.4 [75], PC Gamess v7.0 [76], Gaussian 98 rev.A7 [77] и Dalton-2.0 [78].

Для визуализации геометрического строения и изоэлектронных поверхностей молекулярных орбиталей использовались программы Chemcraft [79] и Molden [80].

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе мы проводили моделирование ряда свойств нитрозооксидов. Первоочередной задачей является установление геометрического строения нитрозооксидов, что включает в себя исследование конформационной подвижности исследуемых объектов при вращении по различным связям. Данные о геометрическом строении нитрозооксидов делают возможным моделирование таких свойств, как их электронное и спиновое строение, положение максимумов поглощения ИК- и УФ-, а также ЯМР-спектров. Помимо физико-химических свойств нитрозооксидов, представляется необходимым исследовать также реакционную способность этих уникальных частиц. Повышенное внимание привлекает возможность теоретического исследования реакции гибели нитрозооксидов в системе фотоокисления ароматических азидов. Успешное моделирование может дополнить существующую схему фотоокисления азидов, составленную на основании экспериментальных данных. Более полному пониманию свойств нитрозооксидов способствует исследование их реакционной способности по отношению к различным субстратам окисления, которое мы провели на примере реакции нитрозооксидов с олефинами.

3.1 Геометрическое строение нитрозооксидов

С использованием метода UB3LYP/6-31G(d) нами проведен поиск геометрического строения устойчивых форм *para*-R-C₆H₄-NOO. На примере R=H была исследована конформационная подвижность молекулы при вращении вокруг связей N-O (Рис. 23) и C-N (Рис. 24). Обнаружено 2 локальных минимума, соответствующих значениям диэдрального угла C-N-O-O 0° и 180°.

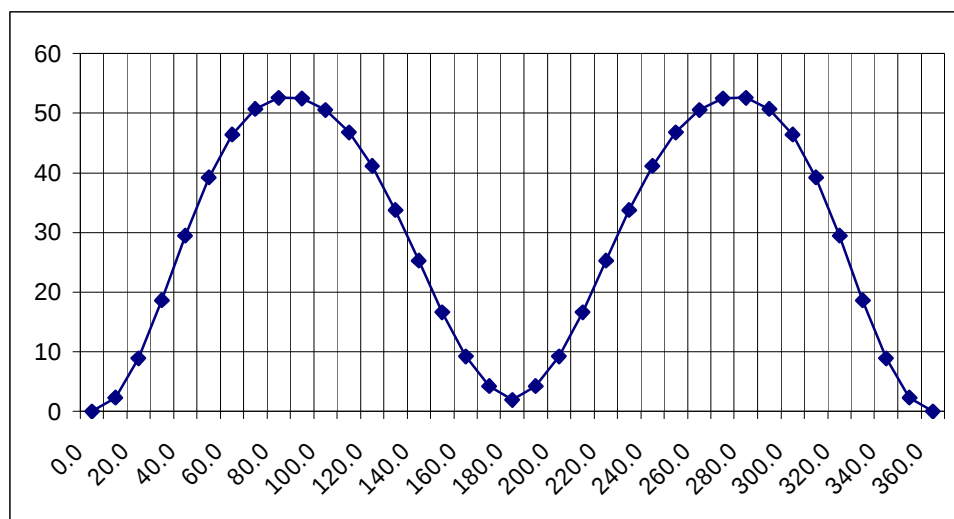


Рис. 23 Потенциальная кривая вращения фенилнитрозооксида по N-O связи

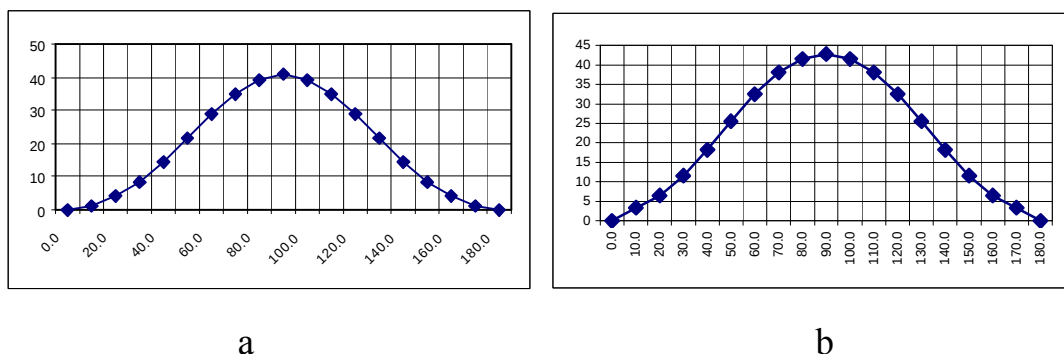


Рис. 24. Потенциальная кривая вращения фенилнитрозооксида по C-N связи, а - *транс*-форма, b - *цис*-форма.

Нами найдено, что *цис*-форма PhNOO на $2.0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ устойчивее *транс*-формы. Согласно нашим расчетам, устойчивые состояния разделены достаточно высоким потенциальным барьером $52.6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, что указывает на низкую скорость конформационного перехода при комнатных температурах.

Нами рассчитаны геометрические характеристики и разности энергий *цис*- и *транс*-форм замещенных нитрозооксидов (Таблица 12). Анализ таблицы показывает, что *транс*-формы нитрозооксидов характеризуются меньшими величинами валентных углов по сравнению с соответствующими

цис-формами. Также необходимо отметить, что в *транс*-формах длина связи О-О нитрозооксидной группы длиннее соседней N-O связи, в то время как в *цис*-формах наблюдается обратное. В ряду *пара*-замещенных ароматических нитрозооксидов, отсортированному по возрастанию электроноакцепторных свойств заместителя, наблюдается монотонное уменьшение длины связи О-О (на 0.018 Å для *цис*-формы и на 0.013 Å для *транс*-формы при переходе от R=NMe₂ к R=NO₂) и уменьшение относительной стабильности *цис*-формы. Изменение прочих геометрических параметров в указанном ряду незначительно.

Таблица 12

Геометрические характеристики и относительные энергии исследованных
R-C₆H₄-NOO, рассчитанные методом UB3LYP/6-31G(d)

R	Конформация	ΔE/ кДж·моль ⁻¹	R(N-O)/ Å	R(O-O)/ Å	A(N-O-O)/град	A(R-N-O)/ град
<i>пара</i> -NMe ₂	<i>цис</i> -	0.0	1.292	1.338	122.1	122.1
	<i>транс</i> -	16.6	1.298	1.318	116.0	111.2
<i>орто</i> -NH ₂	<i>цис</i> -, <i>анти</i> -	0.0	1.292	1.334	122.0	123.4
	<i>транс</i> -, <i>анти</i> -	4.4	1.340	1.314	113.8	111.4
<i>мета</i> -NH ₂	<i>цис</i> -, <i>анти</i> -	0.0	1.292	1.326	122.9	122.2
	<i>транс</i> -, <i>анти</i> -	0.7	1.332	1.309	114.3	110.0
	<i>цис</i> -, <i>син</i> -	0.0	1.286	1.327	123.1	122.4
	<i>транс</i> -, <i>син</i> -	0.7	1.335	1.310	114.2	110.0
<i>пара</i> -NH ₂	<i>цис</i> -	0.0	1.290	1.337	122.1	122.2
	<i>транс</i> -	9.5	1.339	1.314	114.1	110.2
<i>пара</i> -CH ₃ O	<i>цис</i> -	0.0	1.289	1.333	122.4	122.1
	<i>транс</i> -	5.0	1.336	1.311	114.2	110.2
<i>орто</i> -CH ₃	<i>цис</i> -, <i>анти</i> -	0.2	1.293	1.328	123.1	123.1
	<i>транс</i> -, <i>анти</i> -	0.0	1.336	1.310	114.0	110.5
<i>мета</i> -CH ₃	<i>цис</i> -, <i>анти</i> -	0.0	1.292	1.326	122.7	122.1
	<i>транс</i> -, <i>анти</i> -	9.8	1.395	1.307	116.4	110.9
	<i>цис</i> -, <i>син</i> -	0.0	1.286	1.326	123.0	122.3
	<i>транс</i> -, <i>син</i> -	1.0	1.335	1.309	114.2	110.1

Таблица 12. Продолжение

R	Конформация	ΔE / кДж·моль ⁻¹	R(N-O)/ Å	R(O-O)/ Å	A(N-O-O)/град	A(R-N-O)/ град
<i>пара</i> -CH ₃	<i>цис</i> -	0.0	1.292	1.327	122.6	122.1
	<i>транс</i> -	3.5	1.336	1.309	114.2	110.0
H	<i>цис</i> -	0.0	1.291	1.326	122.7	122.1
	<i>транс</i> -	2.0	1.334	1.309	114.2	110.0
<i>пара</i> -Br	<i>цис</i> -	0.0	1.287	1.325	122.7	121.9
	<i>транс</i> -	10.9	1.294	1.306	116.4	110.8
<i>пара</i> -Cl	<i>цис</i> -	0.0	1.292	1.325	122.6	122.0
	<i>транс</i> -	2.9	1.336	1.308	114.1	110.0
<i>мета</i> -HCO	<i>цис</i> -, <i>син</i> -	-	1.291	1.324	122.7	121.9
	<i>транс</i> -, <i>анти</i> -	0.0	1.334	1.307	114.2	109.9
	<i>транс</i> -, <i>син</i> -	4.9	1.337	1.303	114.1	109.9
<i>пара</i> -HCO	<i>цис</i> -	1.6	1.297	1.322	122.7	122.2
	<i>транс</i> -	0.0	1.337	1.307	114.0	109.0
<i>орто</i> -NO ₂	<i>цис</i> -, <i>анти</i> -	8.0	1.297	1.323	124.5	122.5
	<i>транс</i> -, <i>анти</i> -	0.0	1.344	1.304	113.6	108.8
<i>мета</i> -NO ₂	<i>цис</i> -, <i>анти</i> -	0.0	1.292	1.321	122.7	121.8
	<i>цис</i> -, <i>син</i> -	0.0	1.294	1.320	122.6	121.8
	<i>транс</i> -, <i>анти</i> -	1.3	1.334	1.306	114.1	109.7
	<i>транс</i> -, <i>син</i> -	0.7	1.334	1.306	114.1	109.9
<i>пара</i> -NO ₂	<i>цис</i> -	1.5	1.296	1.320	122.7	122.0
	<i>транс</i> -	0.0	1.335	1.305	114.1	109.9

Несмотря на стерические затруднения, *цис*-конформеры замещенных ароматических нитрозооксидов в ряде случаев устойчивее соответствующих *транс*-конформеров. Исключение составляют *пара*-фенилнитрозооксиды с электроноакцепторными заместителями, для которых более устойчива *транс*-форма.

NBO-анализ показывает, что стабилизация *цис*-формы происходит за счет взаимодействия орбиталей неподеленной электронной пары терминального атома кислорода и разрыхляющей σ -*орто*-C-H связи ароматического кольца. Вторым и наиболее важным стабилизирующим фактором является $n_{\sigma}(\text{N}) \rightarrow \sigma^*(\text{O}-\text{O})$ -взаимодействие по донорно-

акцепторному механизму, энергия которого составляет $4.2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ для *транс*-конформера и $57.3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ для *цис*-конформера фенилнитрозооксида (Рис. 25).

По всей видимости, увеличение электронной плотности на нитрозооксидной группе является фактором, стабилизирующим *цис*-конформацию. Это наблюдение основывается на том, что при введении в ароматическое кольцо электронодонорного заместителя более устойчивой становится *цис*-форма, а введение электроноакцепторного заместителя стабилизирует *транс*-форму нитрозооксидов.

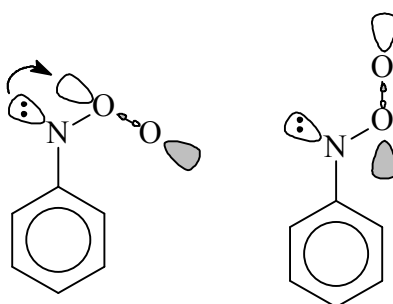


Рис. 25 Орбитальные взаимодействия, стабилизирующие *цис*-конформацию нитрозооксидов

Методом AIM [81] рассчитаны порядки связей модельного соединения HNOO (Таблица 13). Обращает на себя внимание факт, что в образовании N-O-связи вносят больший вклад α -электроны, в то время как O-O-связь образована в большей степени за счет β -электронной плотности. Промежуточные порядки связей возможно объяснить резонансной природой нитрозооксидов (Рис. 4). По всей видимости, картина будет подобной и для фенилнитрозооксида (Рис. 26).

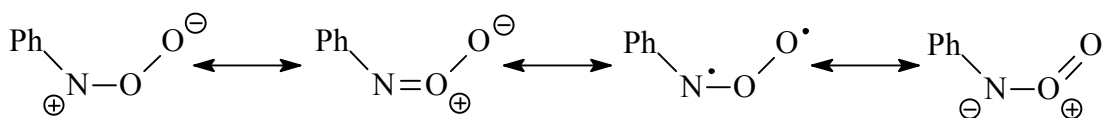


Рис. 26 Предполагаемые резонансные формы фенилнитрозооксида

Порядки связей в HNOO, рассчитанные методом AIM

		Порядок связи		
		H-N	N-O	N-O
<i>цис</i>	α	0.40	0.90	0.66
	β	0.40	0.69	1.05
	Итого	0.80	1.58	1.73
<i>транс</i>	α	0.41	0.87	0.67
	β	0.41	0.67	1.03
	Итого	0.82	1.54	1.70

3.2 Электронное строение ароматических нитрозооксидов

Нами рассчитана суммарная избыточная электронная плотность ρ_{Σ} , локализованная на нитрозооксидной группе, в зависимости от R и природы растворителя (Таблица 14). Моделирование влияния растворителя проводили методом PCM. Найдено, что величина ρ_{Σ} монотонно возрастает с увеличением электронодонорности R и диэлектрической проницаемости растворителя, причем природа заместителя в ароматическом кольце является доминантным фактором. Заряд нитрозооксидной группы почти полностью локализован на терминальном атоме кислорода. Второй атом кислорода и атом азота несут соответственно небольшой положительный (в среднем 0.05 а.е.) и небольшой отрицательный (в среднем -0.03 а.е.) заряд.

Суммарная электронная плотность, локализованная на нитрозооксидной группе в *para*-R-C₆H₄-NOO

R	Конформация	Газовая фаза	<i>n</i> -Гептан	Бензол	Ацетонитрил
N(CH ₃) ₂	<i>цис</i>	-0.371	-0.400	-0.407	-0.458
	<i>транс</i>	-0.313	-0.339	-0.346	-0.405
NH ₂	<i>цис</i>	-0.360	-0.386	-0.392	-0.439
	<i>транс</i>	-0.293	-0.327	-0.333	-0.387
H	<i>цис</i>	-0.275	-0.293	-0.296	-0.321
	<i>транс</i>	-0.223	-0.242	-0.246	-0.275
CHO	<i>цис</i>	-0.244	-0.255	-0.257	-0.275
	<i>транс</i>	-0.195	-0.209	-0.211	-0.231
NO ₂	<i>цис</i>	-0.227	-0.231	-0.233	-0.245
	<i>транс</i>	-0.177	-0.187	-0.189	-0.204

Отметим, что нитрозооксидная группа *цис*-конформера несет несколько больший заряд (примерно на 0.05 а.е.) по сравнению с соответствующим *транс*-конформером. Это обстоятельство позволяет предположить различную реакционную способность конформеров.

Суммарной характеристикой распределения электронной плотности в молекуле является дипольный момент μ . Рассчитанные нами значения дипольных моментов ряда изученных нитрозооксидов (Таблица 15) позволяют выделить следующие обстоятельства. Во-первых, дипольный момент замещенных фенилнитрозооксидов можно представить в первом приближении как векторную сумму дипольных моментов NOO-группы и заместителя в ароматическом кольце. Например, в *транс-para*-NO₂-C₆H₄-NOO вектора дипольных моментов NOO- и NO₂-группы направлены практически в противоположные стороны, что приводит к взаимной компенсации и низкому суммарному значению μ (0.52 Д). Прямо

противоположная картина наблюдается для *транс-пара*-N(CH₃)₂-C₆H₄-NOO, имеющего очень высокий суммарный дипольный момент, $\mu = 9.68$ Д. Во-вторых, нитрозооксиды в высокополярных растворителях обладают более высоким дипольным моментом. Исключение составляет только *транс-пара*-NO₂-C₆H₄-NOO (дипольный момент $\mu = 0.45$ Д в *n*-гептане, 0.44 Д в бензоле и 0.34 Д в ацетонитриле), что, по всей видимости, обусловлено значительной величиной ρ_{Σ} NO₂-группы. *Цис*-конформеры обладают более высоким дипольным моментом по сравнению с соответствующими *транс*-конформерами при условии, что R – электроноакцепторный заместитель.

Таблица 15

Дипольный момент фенилнитрозооксидов

R	μ / Д				
	Конф-ия	Газ. ф.	<i>n</i> -Гептан	Бензол	Ацетонитрил
N(CH ₃) ₂	<i>цис</i>	8.76	9.81	10.00	11.78
	<i>транс</i>	9.68	10.53	10.78	12.85
NH ₂	<i>цис</i>	7.80	8.72	8.92	10.43
	<i>транс</i>	7.95	9.07	9.31	11.07
H	<i>цис</i>	4.36	4.85	4.96	5.69
	<i>транс</i>	4.71	5.29	5.41	6.29
CHO	<i>цис</i>	3.09	3.41	3.48	4.06
	<i>транс</i>	2.16	2.44	2.50	2.96
NO ₂	<i>цис</i>	0.52	0.45	0.44	0.34
	<i>транс</i>	1.41	1.51	1.53	1.68

Несмотря на то, что основное состояние нитрозооксидов является синглетным, для правильного описания волновой функции следует использовать модель с открытой электронной оболочкой. Это подтверждается обнаруженной RHF-нестабильностью волновой функции.

Результаты расчетов показывают неравномерность распределения α - и β -электронной плотности (Таблица 16), которая особенно проявляется на атомах азота и терминального кислорода нитрозооксидной группы. Такое распределение электронной плотности хорошо объясняется на примере 24-электронных систем [13] – H_2COO , HNOO , O_3 . Молекула карбонилоксида является ярко выраженным цвиттер-ионом. Молекула озона, в свою очередь, проявляет свойства, характерные для бирадикалов. HNOO обладает свойствами, промежуточными между свойствами H_2COO и O_3 . Таким образом, нитрозооксиды могут проявлять в реакциях свойства как синглетных бирадикалов, так и цвиттер-ионов в зависимости от ряда факторов, таких, как природа реагента, растворителя и т.д.

Таблица 16

Абсолютная величина спиновой плотности на терминальном атоме
кислорода

R	Конфор- мация	Газовая фаза	<i>n</i> - Гептан	Бензол	Ацето- нитрил
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	<i>цис</i>	0.000	0.168	0.152	0.132
	<i>транс</i>	0.000	0.365	0.359	0.318
NH_2	<i>цис</i>	0.000	0.166	0.164	0.134
	<i>транс</i>	0.490	0.468	0.463	0.430
H	<i>цис</i>	0.208	0.201	0.200	0.186
	<i>транс</i>	0.515	0.499	0.496	0.470
CHO	<i>цис</i>	0.287	0.306	0.305	0.287
	<i>транс</i>	0.541	0.529	0.528	0.520
NO_2	<i>цис</i>	0.544	0.534	0.532	0.518
	<i>транс</i>	0.290	0.332	0.331	0.323

Замечено, что нитрозооксидная группа *цис*-конформеров обладает большим зарядом по сравнению с соответствующими *транс*-состояниями. В

свою очередь, *транс*-конформеры характеризуются большими значениями избыточной спиновой плотности на атомах NOO-группы.

3.3 Спектроскопия нитрозооксидов

3.3.1 УФ-спектры

Нами рассчитаны положения максимумов поглощения УФ-спектров $\lambda_{\max}$ *пара*-R-C₆H₄-NOO (Таблица 17).

Таблица 17

Максимумы поглощения УФ-спектров ряда *пара*-R-PhNOO и индуктивные константы *пара*-R-Ph-заместителей (в скобках приведены характеристики вторых по интенсивности максимумов поглощения). Влияние растворителя

учитывалось методом PCM

R	Конформация	σ_p^a	ZINDO/S	TD-UB3LYP/6-311+G(d,p)				
			Вакуум	Вакуум	Гептан	Бензол	Ацетон	Ацетонитрил
			$\lambda_{\max}$ / нм					
N(CH ₃) ₂	<i>цис</i>	-0.476	448.4 (292.3)	373.6	397.5	402.8	403.7	403.5
	<i>транс</i>		456.9 (273.0)	463.4 (385.7)	505.7 (416.1)	515.5 (424.0)	466.1	466.7
H ₂ N	<i>цис</i>	-0.366	439.9 (283.0)	356.8	379.0	384.1	383.5	383.3
	<i>транс</i>		456.7 (271.0)	434.2	470.0	479.1	508.9 (419.5)	511.3 (422.3)
CH ₃ O	<i>цис</i>	-0.159	424.4 (273.9)	348.8	367.1	371.2	370.5	370.4
	<i>транс</i>		442.5 (264.3)	404.6 (349.2)	430.0 (368.2)	436.0 (373.0)	406.1 (453.2)	454.8 (408.7)

Таблица 17. Продолжение

R	Конфору мация	σ_p^o ^a	ZINDO/S	TD-UB3LYP/6-311+G(d,p)				
			Вакуум	Ва- куум	Гептан	Бензол	Аце- тон	Ацето- нитрил
			$\lambda_{\max}$ / нм					
H	<i>цис</i>	0.000	405.8 (262.3)	329.8	347.3	350.6	349.2	348.9
	<i>транс</i>		421.7	383.3	402.7	407.3	416.4	417.1
Br	<i>цис</i>	0.263	-	352.1	353.9	354.3	357.0	357.2
	<i>транс</i>		-	389.0	392.2	393.0	397.5	397.8
CHO	<i>цис</i>	0.473	405.1	342.2	343.7	344.0	346.4	346.6
	<i>транс</i>		423.0 (387.7)	408.4 (346.4)	410.3 (337.6)	338.4 (410.7)	342.7 413.2	342.9 (413.4)
NO ₂	<i>цис</i>	0.817	400.9 (384.8)	384.7	381.7	384.8	369.6	369.4
	<i>транс</i>		416.2 (385.4)	399.9	367.1 (412.8)	369.8 (415.9)	371.2 (420.5)	372.1 (420.8)

^a - по данным работы [82]

Несмотря на то, что результаты расчетов методом TD-UB3LYP предсказывают положения максимумов поглощения *пара*-R-C₆H₄-NOO в более коротковолновой области относительно экспериментальных величин (Таблица 6), между этими рядами данных наблюдается хорошее согласование. Мы сопоставили положения максимумов поглощения исследованных замещенных фенилнитрозооксидов в различных растворителях, полученные квантово-химическими и экспериментальными методами (Рис. 27).

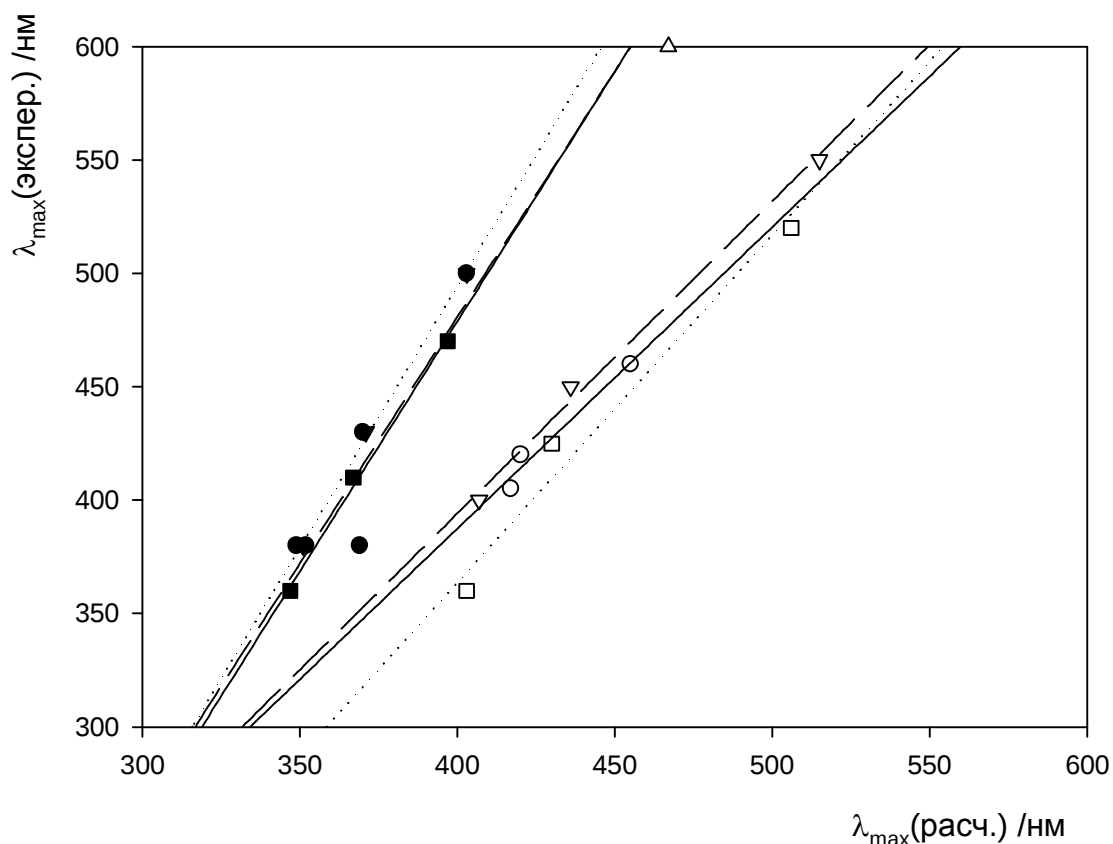


Рис. 27 Соответствие экспериментальных и теоретически рассчитанных положений максимумов поглощения УФ-спектров *para*-R-C₆H₄-NOO в различных растворителях (○ – ацетонитрил, ∇ - бензол, □ - гептан). Закрашенные символы соответствуют *цис*-форме, незакрашенные - *транс*-форме. Сплошная линия характеризует линейную зависимость в ацетонитриле, штриховая – в бензоле и пунктирная – в гептане

Обнаружено, что во всех растворителях наблюдается корреляция рассчитанных и экспериментально полученных $\lambda_{\max}$. При этом найдено, что, хотя параметры корреляции для *цис*- и *транс*-нитрозооксидов различаются, влияние растворителя на величины угловых коэффициентов незначительно. По этой причине данные для всех растворителей сведены в одну зависимость для *цис*- (1) и *транс*- (2) нитрозооксидов.

$$\lambda_{\max}(\text{expt}) = -415 + 2.3 * \lambda_{\max}(\text{calc}); R = 0.95. \quad (1)$$

$$\lambda_{\max}(\text{expt}) = -205 + 1.5 * \lambda_{\max}(\text{calc}); R = 0.97. \quad (2)$$

При проведении регрессионного анализа из выборки как выпадающая из ряда была исключена пара значений, соответствующая сравнению $\lambda_{\max}$ (экспер.) и $\lambda_{\max}$ (расч.) *транс-пара*-N(CH₃)₂-C₆H₄-NOO в ацетонитриле. Исключительные свойства *пара*-N(CH₃)₂-C₆H₄-NOO в ацетонитриле также отмечены в работе [42].

Полученные линейные зависимости (1) и (2) возможно использовать для предсказания величины $\lambda_{\max}$ на основании результатов квантово-химических расчетов.

Для всех исследованных растворителей влияние электронодонорных заместителей проявляется в сдвиге положения максимума поглощения в длинноволновую область, что согласуется с экспериментальными данными. Интересно отметить, что электроноакцепторные заместители также сдвигают $\lambda_{\max}$ (calc) в длинноволновую область, хотя этот эффект менее выражен. При моделировании среды ацетонитрила зависимость $\lambda_{\max}(\sigma_p^0)$ (где σ_p^0 – “нулевая” константа, отражающая индуктивное влияние фенильного радикала, имеющего соответствующий заместитель в *пара*-положении [82]) приобретает вид кривой с минимумом (Рис. 28), которую можно описать эмпирической формулой:

$$\lambda_{\max}(\sigma_p^0) = 356 - 52.6 * (\sigma_p^0) + 83.2 * (\sigma_p^0)^2; R = 0.96 \quad (3)$$

$$\lambda_{\max}(\sigma_p^0) = 420 - 196.5 * (\sigma_p^0) + 159.6 * (\sigma_p^0)^2; R = 0.98 \quad (4)$$

для *цис*- (3) и *транс*- (4) формы соответственно. При анализе последней регрессии также была исключена точка, соответствующая положению максимума *транс-пара*-N(CH₃)₂-C₆H₄-NOO в ацетонитриле. Таким образом, зависимость $\lambda_{\max}(\sigma_p^0)$ имеет параболический вид.

Во всех исследованных случаях максимум поглощения *транс*-формы нитрозооксида находится в более длинноволновой области относительно положения максимума соответствующей *цис*-формы. Величина $\Delta(\lambda_{\max}(\text{транс}) - \lambda_{\max}(\text{цис}))$ увеличивается с ростом электронодонорности заместителя в ряду нитрозооксидов с электронодонорными заместителями.

Согласно зависимостям (3) и (4), для электроноакцепторных заместителей должна наблюдаться сближенность положений максимумов поглощения *цис*- и *транс*- форм, однако экспериментальные данные, напротив, свидетельствуют об увеличении величины $\Delta(\lambda_{\max}(\text{транс})-\lambda_{\max}(\text{цис}))$ с ростом электроноакцепторности заместителя. По нашим данным, некоторые *транс*-арилнитрозооксиды имеют два максимума поглощения с высокими значениями f_{osc} (табл. 8, 9), причем длина волны более коротковолнового максимума очень близка к $\lambda_{\max}$ соответствующей *цис*-формы. На основании этого мы полагаем, что $\lambda_{\max}$ *транс*-формы в таких случаях экспериментально определяется как положение более длинноволнового максимума. Построенная с учетом вышеизложенного зависимость $\lambda_{\max-\text{транс}}(\sigma_p^0)$ также описывается параболой (Рис. 28).

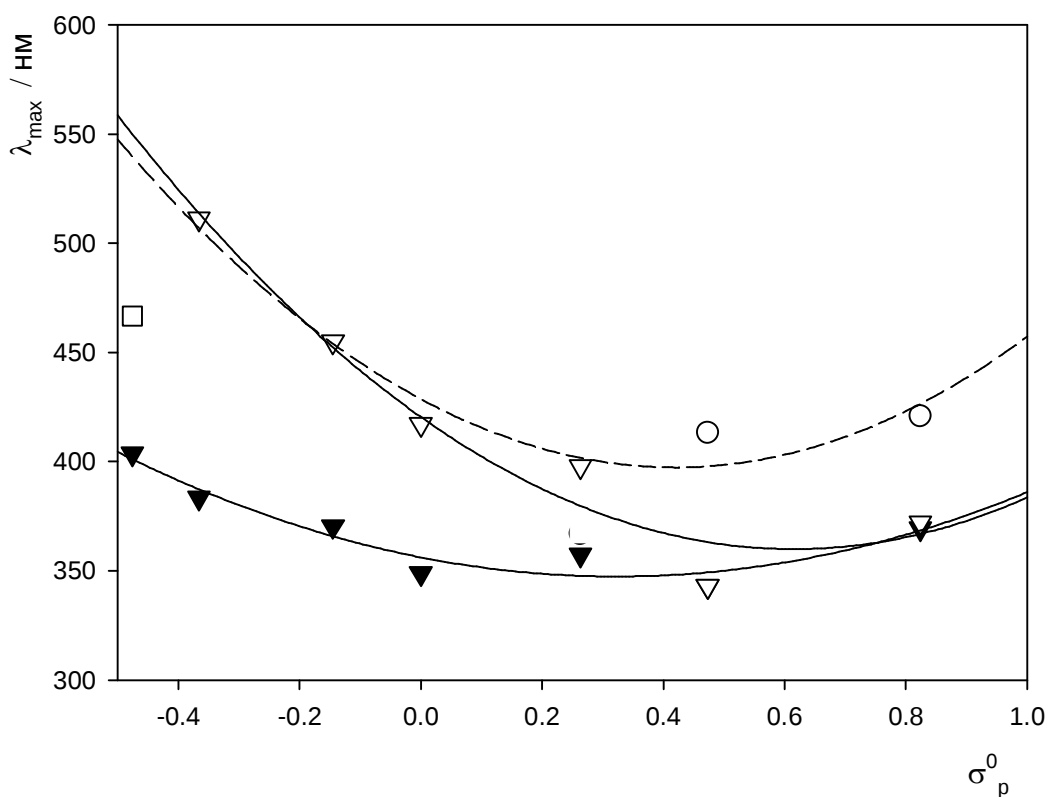


Рис. 28 Зависимость $\lambda_{\max}$ от электронодонорности заместителя в ароматическом кольце. Символы ▼ соответствуют *цис*-форме, символы ▽ соответствуют *транс*-форме. Точка, исключенная из регрессионного анализа, обозначена символом □. Символы ○ характеризуют положения вторых по

интенсивности максимумов поглощения соединений *транс-пара*-СНО-С₆Н₄-NOO и *транс-пара*-NO₂-С₆Н₄-NOO.

При сравнении вида зависимостей (3) и (5) с ростом электроноакцепторности заместителя (в ряду нитрозооксидов с электроноакцепторными заместителями) наблюдается расхождение положений максимумов *цис*- и *транс*-форм, что согласуется с экспериментальными данными.

$$\lambda_{\max}(\sigma_p^0) = 429 - 149.1 * (\sigma_p^0) + 177.8 * (\sigma_p^0)^2; R = 0.98 \quad (5)$$

Линейная зависимость между f_{osc} и ε_v позволяет объяснять некоторые закономерности УФ-спектра на основе расчетных данных. Нами рассчитаны силы осцилляторов f_{osc} электронных переходов, дающих линию поглощения УФ-спектра на длине волны $\lambda_{\max}$ (Таблица 18).

Таблица 18

Характеристики УФ-спектров ряда *пара*-R-PhNOO (в скобках приведены характеристики вторых по интенсивности максимумов поглощения)

R	Кон- форма ция	ZINDO/S	TD-UB3LYP/6-311+G(d,p)				
		Вакуум	Вакуум	Гептан	Бензол	Аце- тон	Ацето- нитрил
		f_{osc}					
N(CH ₃) ₂	<i>цис</i>	0.86 (0.28)	0.56	0.68	0.71	0.71	0.71
	<i>транс</i>	0.96 (0.13)	0.28 (0.18)	0.35 (0.28)	0.36 (0.30)	0.72	0.73

Таблица 18. Продолжение

R	Кон- форма ция	ZINDO/S	TD-UB3LYP/6-311+G(d,p)				
		Вакуум	Вакуум	Гептан	Бензол	Аце- тон	Ацето- нитрил
		f_{osc}					
H ₂ N	<i>цис</i>	0.79 (0.25)	0.47	0.59	0.62	0.62	0.62
	<i>транс</i>	1.13 (0.13)	0.29	0.4	0.42	0.35 (0.11)	0.34 (0.11)
CH ₃ O	<i>цис</i>	0.76 (0.21)	0.42	0.52	0.54	0.54	0.54
	<i>транс</i>	1.08 (0.11)	0.27 (0.11)	0.38 (0.14)	0.40 (0.14)	0.34 (0.21)	0.37 (0.18)
H	<i>цис</i>	0.67 (0.17)	0.31	0.39	0.4	0.41	0.41
	<i>транс</i>	0.96	0.23	0.31	0.32	0.31	0.30
Br	<i>цис</i>	-	0.45	0.45	0.45	0.42	0.41
	<i>транс</i>	-	0.47	0.46	0.46	0.44	0.44
CHO	<i>цис</i>	0.80	0.38	0.40	0.40	0.42	0.42
	<i>транс</i>	1.13 (0.11)	0.17 (0.14)	0.18 (0.18)	0.19 (0.19)	0.21 (0.20)	0.21 (0.20)
NO ₂	<i>цис</i>	0.8 (0.12)	0.01	0.09	0.11	0.50	0.50
	<i>транс</i>	1.15 (0.10)	0.11	0.33 (0.22)	0.32 (0.24)	0.27 (0.23)	0.30 (0.23)

В ряду ароматических *цис*-нитрозооксидов с электронодонорными заместителями отмечено монотонное убывание f_{osc} , причем влияние природы

растворителя на величину f_{osc} несущественно. При наличии в ароматическом кольце электроноакцепторного заместителя, в частности, нитрогруппы, наблюдается несколько другая картина. В неполярных растворителях величина f_{osc} *para*-нитрофенилнитрозооксида мала и составляет всего ~ 0.1 , что должно вести к низкому значению ε_v . При моделировании полярных сред величина $f_{osc}(\text{цис-}para\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NOO})$ принимает несколько большее значение по сравнению с $f_{osc}(\text{цис-C}_6\text{H}_5\text{-NOO})$, то есть монотонность функции $f_{osc}(\sigma^o_p)$ нарушается.

Величина силы осциллятора максимума поглощения *транс*-формы слабо зависит от заместителя в ароматическом кольце и природы растворителя и составляет $\sim 0.3\text{-}0.4$, за исключением *транс-para*-NO₂-C₆H₄-NOO в высокополярных растворителях, где наблюдается $f_{osc} \sim 0.7$.

3.3.2 ЯМР-спектры

Известные по литературным данным нитрозооксиды являются неустойчивыми соединениями, что крайне затрудняет их экспериментальное исследование, в частности, методами ядерного магнитного резонанса. Тем не менее, нельзя исключать вероятности существования устойчивых нитрозооксидов, для которых подобное исследование будет возможным. В таком случае, представляется полезным провести теоретическое исследование величин химических сдвигов ядер нитрозооксидной группы для некоторых нитрозооксидов.

Методом MPW1PW91/6-31G(d) [83-86] в рамках теории GIAO [87-90] проведен расчет химических сдвигов ряда замещенных ароматических нитрозооксидов (Таблица 19). Наблюдается зависимость величины хим. сдвига от электронодонорности заместителя в ароматическом кольце. Эта тенденция особенно заметна для ядра терминального атома кислорода нитрозооксидной группы.

Химические сдвиги ядер нитрозооксидной группы

		O (терминальный)	O	N
<i>пара</i> -NMe ₂	<i>цис</i> -	-728,429	-401,93	-279,296
	<i>транс</i> -	-879,451	-424,217	-281,271
<i>орто</i> -NH ₂	<i>цис</i> -, <i>анти</i> -	-761,656	-395,248	-252,499
	<i>транс</i> -, <i>анти</i> -	-928,052	-389,98	-251,025
<i>мета</i> -NH ₂	<i>цис</i> -, <i>анти</i> -	-844,874	-459,561	-301,011
	<i>транс</i> -, <i>анти</i> -	-995,331	-456,449	-301,944
	<i>цис</i> -, <i>син</i> -	-814,445	-467,628	-310,428
	<i>транс</i> -, <i>син</i> -	-993,822	-451,283	-297,7
<i>пара</i> -NH ₂	<i>цис</i> -	-735,553	-407,073	-281,633
	<i>транс</i> -	-937,186	-415,806	-279,806
<i>пара</i> -CH ₃	<i>цис</i> -	-827,138	-450,031	-295,926
	<i>транс</i> -	-993,264	-445,661	-295,74
H	<i>цис</i> -	-847,402	-459,223	-299,418
	<i>транс</i> -	-1009,928	-452,835	-299,095
<i>пара</i> -HCO	<i>цис</i> -	-914,792	-471,438	-294,805
	<i>транс</i> -	-1062,82	-461,611	-299,429
<i>пара</i> -NO ₂	<i>цис</i> -	-924,833	-478,31	-296,355
	<i>транс</i> -	-1083,5	-469,586	-301,362

3.3.3 ИК-спектры

Согласно нашим результатам, характерные для нитрозооксидной группы полосы поглощения создаются за счет валентного колебания N-O- и O-O-связей (Таблица 20). Положения максимумов поглощения характерных полос ароматических нитрозооксидов несколько смещены по сравнению с простейшим нитрозооксидом: в случае *цис*-формы наблюдается сближение

полос $\nu_s(\text{NOO})$ и $\nu_{as}(\text{NOO})$, в случае же *транс*-формы, напротив, полосы $\nu(\text{NO})$ и $\nu(\text{OO})$ испытывают некоторое расхождение. Также следует отметить, что положение полос нитрозооксидной группы зависит от электронодонорности заместителя в *пара*-положении ароматических нитрозооксидов.

Интересно отметить особенности ИК-спектра *транс-пара*- $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{NOO}$, выражающиеся в необычном относительном положении частот $\nu(\text{OO})$ и $\nu(\text{NO})$. Возможно, подобный феномен возникает из-за частичного сопряжения O-O-связи с π -системой ароматического кольца.

Таблица 20

Частоты колебаний N-O- и O-O-связей нитрозооксидной группы в различных соединениях

	$\nu / \text{см}^{-1}$	I	Отнесение	$\nu / \text{см}^{-1}$	I	Отнесение
	<i>Цис</i> -форма			<i>Транс</i> -форма		
HNOO	1023.7	25.0	$\nu_s(\text{NOO})$	985.2	31	$\nu(\text{NO})$
	1162.2	109.4	$\nu_{as}(\text{NOO})$	1146.8	90	$\nu(\text{OO})$
<i>пара</i> - $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{NOO}$	1049.3	270.4	$\nu(\text{OO})$	925.8	3.3	$\nu(\text{NO})$
	1178.7	54.7	$\nu(\text{NO})$	1175.3	103.3	$\nu(\text{OO})$
PhNOO	1040.7	16.6	$\nu_s(\text{NOO})$	931.5	6.6	$\nu(\text{NO})$
	1107.0	219.7	$\nu_{as}(\text{NOO})$	1180.2	73.8	$\nu(\text{OO})$
<i>пара</i> - $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{NOO}$	1041.7	10.0	$\nu_s(\text{NOO})$	940.2	19.4	$\nu(\text{NO})$
	1108.7	235.0	$\nu_{as}(\text{NOO})$	1182.9	55.3	$\nu(\text{OO})$

Рассчитанные максимумы поглощения ИК-спектра устойчивых конформаций фенилнитрозооксида (Таблица 21), *пара*-аминофенилнитрозооксида (Таблица 22) и *пара*-нитрофенилнитрозооксида (Таблица 23) могут быть полезными для проведения соотнесения

экспериментально полученных максимумов поглощения соответствующих нитрозооксидов.

Таблица 21

Характеристики ИК-спектров фенилнитрозооксида

<i>цис</i> -PhNOO				<i>транс</i> -PhNOO			
$\nu / \text{см}^{-1}$	<i>I</i>	$\nu / \text{см}^{-1}$	<i>I</i>	$\nu / \text{см}^{-1}$	<i>I</i>	$\nu / \text{см}^{-1}$	<i>I</i>
75.2	0.74	1040.717	16.56	99.5701	0.01	1007.91	3.61
162.7	0.00	1055.727	15.39	154.0476	1.98	1047.609	1.45
256.1	0.82	1106.665	219.68	179.3618	1.45	1117.96	10.86
340.0	2.89	1121.258	3.09	277.1446	0.19	1180.218	73.83
408.2	0.87	1192.071	23.53	400.3786	0.19	1191.177	1.03
414.9	0.21	1195.876	3.82	411.5594	0.00	1197.51	1.19
486.4	11.40	1252.78	16.42	481.3606	0.29	1269.492	14.54
574.5	1.55	1347.871	2.36	510.9397	2.38	1359.137	2.04
623.9	0.01	1374.719	12.36	621.9411	0.17	1370.215	4.59
685.4	28.77	1492.723	10.81	670.7979	13.49	1501.369	8.33
759.8	1.96	1511.296	0.04	686.5229	23.50	1518.446	2.42
792.1	38.10	1609.142	7.73	780.2185	41.96	1616.795	1.94
853.9	0.02	1647.738	24.39	848.3825	0.01	1633.984	13.10
877.1	8.01	3194.81	0.16	885.1168	26.70	3194.924	0.45
951.7	3.63	3206.343	11.61	931.545	6.64	3204.604	10.68
987.3	0.06	3215.529	16.02	936.6644	4.35	3215.653	17.62
1006.6	4.04	3228.321	6.02	979.1337	0.02	3226.325	6.95
1013.7	0.04	3327.668	3.42	1002.099	0.06	3239.595	1.83

Таблица 22

Характеристики ИК-спектров *пара*-амино-фенилнитрозооксида

<i>цис-пара</i> -NH ₂ -C ₆ H ₄ -NOO				<i>транс-пара</i> -NH ₂ -C ₆ H ₄ -NOO			
ν / см ⁻¹	<i>I</i>	ν / см ⁻¹	<i>I</i>	ν / см ⁻¹	<i>I</i>	ν / см ⁻¹	<i>I</i>
77.4	0.43	1015.1	0.35	81.4	0.29	965.4	0.71
123.8	1.65	1049.3	270.45	156.1	1.54	1015.9	0.48
227.4	0.18	1070.5	1.08	158.4	1.03	1076.4	4.80
268.2	8.74	1161.9	7.83	199.8	2.05	1159.6	93.87
322.4	2.20	1178.7	54.69	356.7	2.05	1175.3	103.00
359.5	458.13	1206.7	78.27	364.7	18.41	1199.7	27.27
405.4	5.63	1313.8	52.92	374.2	20.15	1298.2	23.93
413.7	1.49	1343.6	4.21	385.2	1.48	1354.2	117.61
431.0	4.48	1362.8	124.62	420.4	8.58	1355.7	20.51
441.4	6.80	1403.1	81.65	444.8	508.24	1382.6	8.82
495.2	5.92	1500.5	3.14	491.3	0.90	1504.5	2.33
570.0	2.02	1540.7	15.45	528.0	11.56	1540.7	31.84
643.3	0.58	1587.0	29.89	616.6	13.85	1597.6	7.96
723.2	4.35	1665.4	173.23	644.6	0.24	1657.1	210.01
735.9	1.33	1693.0	325.94	725.1	1.56	1692.5	240.67
818.4	0.21	3185.3	14.38	817.3	0.24	3185.0	15.41
842.1	14.62	3189.8	15.35	826.0	1.95	3187.7	17.10
846.5	46.07	3224.7	3.11	843.8	59.32	3223.1	2.70
879.4	24.31	3323.6	3.69	867.8	40.32	3238.4	1.06

Характеристики ИК-спектров *пара*-нитро-фенилнитрозооксида

<i>цис-пара</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄ -NOO				<i>транс-пара</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄ -NOO			
Частота, см ⁻¹	Инт- сть	Частота, см ⁻¹	Инт- сть	Частота, см ⁻¹	Инт- сть	Частота, см ⁻¹	Инт- сть
46.1	1.34	994.8	0.10	56.3	1.03	940.2	19.43
64.6	2.61	1003.2	0.27	68.6	3.11	990.2	0.00
101.8	1.43	1015.9	8.74	138.8	4.40	999.0	0.44
175.6	3.73	1041.7	10.02	144.2	3.98	1022.2	4.46
235.3	1.07	1108.7	234.99	178.5	0.29	1123.8	39.69
269.6	0.55	1124.2	19.72	259.4	1.29	1139.4	11.17
336.9	0.34	1139.3	3.22	311.4	0.24	1182.9	55.28
376.9	7.46	1187.9	10.35	327.1	0.00	1196.5	1.80
420.3	0.22	1241.5	15.37	418.8	0.00	1263.9	6.42
432.8	0.95	1325.5	0.61	471.1	0.48	1334.2	0.09
532.8	0.88	1380.3	24.17	507.9	2.44	1380.6	20.45
559.6	1.04	1394.2	343.06	519.2	7.73	1390.4	418.22
587.7	3.84	1446.7	10.80	541.8	1.22	1461.8	8.50
637.5	0.93	1507.1	1.03	635.2	0.08	1514.9	3.35
689.8	20.08	1597.7	59.88	688.8	14.49	1599.6	67.25
765.9	14.20	1637.2	15.79	709.3	0.82	1627.5	2.73
767.0	14.04	1665.6	131.72	759.4	18.33	1659.5	134.11
846.8	0.15	3232.8	0.38	843.8	0.05	3230.2	0.22
860.2	34.83	3253.3	2.21	853.8	67.81	3242.9	0.63

3.4 Реакционная способность нитрозооксидов

3.4.1 Изомеризация нитрозооксидов

3.4.1.1 Триплетные возбужденные состояния

Нитрозооксиды характеризуются сближенностью синглетного и триплетного состояний, что может играть важную роль в их реакционной способности. В частности, в качестве возможного канала расходования нитрозооксидов предполагается интеркомбинационная конверсия [44]. Нами рассчитаны геометрические характеристики и относительные энергии устойчивых форм фенилнитрозооксида как на синглетной, так и на триплетной поверхности (Таблица 24). Триплетные состояния PhNOO обладают значительно большей длиной связи N-O относительно своих синглетных структурных аналогов (на 0.156 Å для *цис*- и 0.109 Å для *транс*-формы). Кроме того, величина диэдрального угла C-N-O-O соединения **III** равна 67.8 градусов, что, по всей видимости, объясняется отсутствием стабилизирующих взаимодействий, проявляющихся в **I**. Также необходимо отметить, что, согласно нашим данным, взаимный переход между *цис*- и *транс*- формой PhNOO на триплетной поверхности происходит свободно вследствие низкого конформационного барьера.

Таблица 24

Геометрические характеристики и относительные энергии с учетом энергии нулевых колебаний (кДж·моль⁻¹) устойчивых форм PhNOO, рассчитанные методом UB3LYP/6-31G(d)

	<i>цис</i> (¹ A') (I)	<i>транс</i> (¹ A') (II)	<i>цис</i> (³ A) (III)	<i>транс</i> (³ A') (IV)
ΔE	0.7	0	51.1	46.1
R(O-O) / Å	1.325	1.309	1.316	1.310

Таблица 24. Продолжение

	<i>цис</i> (¹ A')	<i>транс</i> (¹ A')	<i>цис</i> (³ A)	<i>транс</i> (³ A')
	(I)	(II)	(III)	(IV)
R(N-O) / Å	1.292	1.334	1.448	1.463
R(C-N) / Å	1.385	1.383	1.351	1.346
A(N-O-O) / град	122.7	114.2	111.8	108.7
A(C-N-O) / град	122.1	110.0	111.2	107.8
D(C-N-O-O) / град	0.0	180.0	67.8	180.0

3.4.1.2 Изомеризация в диоксазиридин

Для выбора метода, адекватно описывающего энергетические характеристики изомеризации нитрозооксидов в диоксазиридин, проведен ряд вспомогательных расчетов (Таблица 25). Метод B3LYP/6-31G(d) дает хорошее соответствие с результатами таких методов, как многоконфигурационный метод с включением в активное пространство всех валентных электронов и орбиталей CAS(18,13) и модифицированный метод связанных кластеров CR-CCSD(T), характеризующийся качественным описанием систем, обладающих бирадикальным характером. Таким образом, метод UB3LYP является вполне приемлемым для расчетов энергетических характеристик нитрозооксидов и связанных с ними переходных состояний. На основании вышесказанного для проведения расчетов в данной работе применяли метод UB3LYP/6-31G(d).

Таблица 25

Энергетические характеристики ($\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) реакции изомеризации *цис*-
HNOO

метод	E_a	ΔH
B3LYP/6-31G(d) [16]	171.5	33.4
UB3LYP/6-31G(d)	151.7	53.3
CASSCF(18,13)/6-311+G(2d,p)	160.2	49.7
MP2/6-311+G(d,p)	218.5	36.4
CCSD/6-311+G(d,p)	165.0	21.8
CCSD(T)/6-311+G(d,p)	148.3	47.7
CR-CCSD(T) /6-311+G(d,p)	164.0	36.0

Рассчитаны энергетические эффекты рассматриваемой реакции при различных заместителях в ароматическом кольце (Таблица 26). Также в рамках модели РСМ исследовано влияние растворителя (Таблица 27). Нами замечено, что изомеризация *транс*-формы проходит через меньший активационный барьер по сравнению с *цис*-формой; влияние заместителя носит неоднозначный характер. При учете растворителя максимальная величина энергии активации соответствует бензолу, энергия активации реакции в средах гептана и ацетонитрила почти одинакова.

Таблица 26

Энергетические эффекты реакции изомеризации пара-R-PhNOO в
диоксазиридины ($\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$)

R		$E_{\text{акт}}$	ΔH
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	<i>цис</i>	156.7	70.3
	<i>транс</i>	109.1	54.5
NH_2	<i>цис</i>	158.0	67.8
	<i>транс</i>	119.0	61.2

Таблица 26. Продолжение

R		E _{акт}	ΔH
H	<i>цис</i>	151.7	53.3
	<i>транс</i>	132.7	53.3
HCO	<i>цис</i>	165.5	51.1
	<i>транс</i>	125.5	54.3
NO ₂	<i>цис</i>	168.1	49.6
	<i>транс</i>	126.7	52.6

Таблица 27

Энергетические эффекты реакции изомеризации PhNOO в диоксазиридины в различных растворителях (кДж·моль⁻¹)

		Гептан	Бензол	Ацетонитрил
<i>цис</i>	E _{акт}	159.2	183.1	157
	ΔH	69.5	84.6	55.7
<i>транс</i>	E _{акт}	128.4	155.3	125.4
	ΔH	67.7	85.9	55

Нами рассчитан энергетический профиль реакции изомеризации PhNOO в диоксазирин, построенный с использованием метода ограниченной оптимизации (Рис. 29). Найденные максимумы на приведенных зависимостях являются хорошим приближением к истинным переходным состояниям рассматриваемой реакции. Величины энергии активации составляют 151.7 кДж·моль⁻¹ для *цис*-формы и 132.7 кДж·моль⁻¹ для *транс*-формы. Очевидно, что протекание реакции затруднено по причине высокого потенциального барьера.

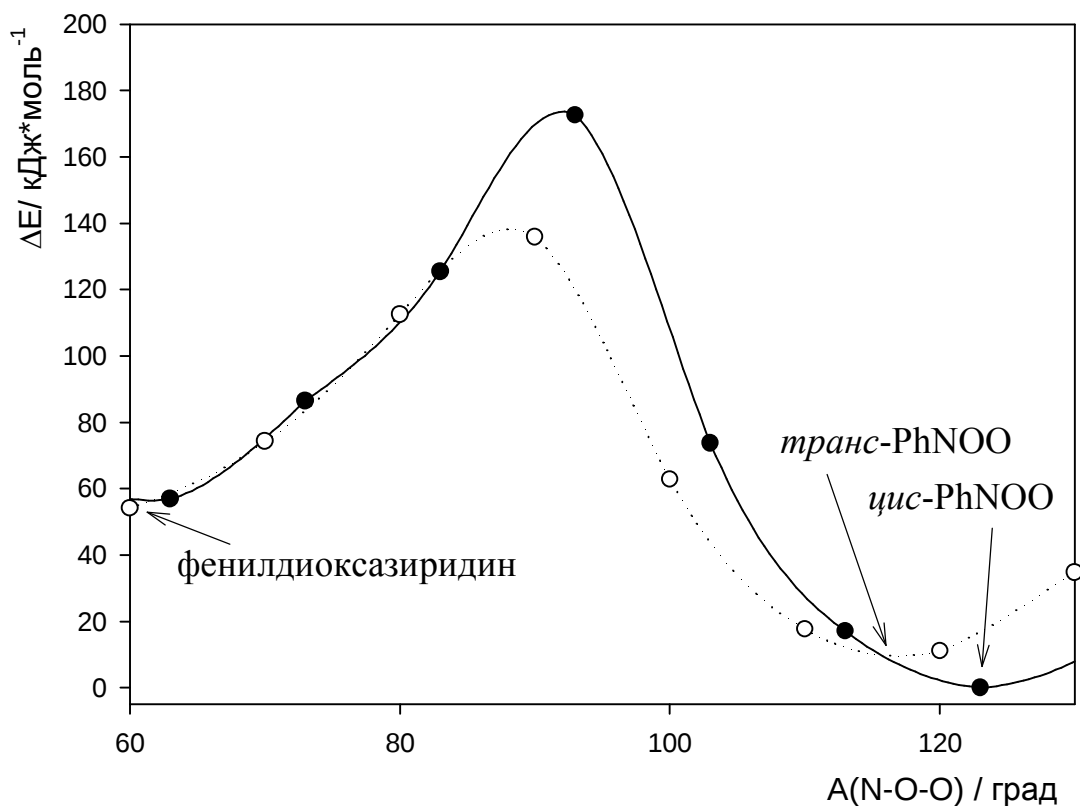


Рис. 29 Синглетная поверхность реакции изомеризации фенилнитрозооксида в диоксазиридин. Сплошной линией обозначен профиль изомеризации *цис*-, а штриховой – *транс*-формы

Дополнение энергетического профиля изомеризации PhNOO с учетом сближенных по энергии к основному состоянию триплетных возбуждений (Рис. 30, Рис. 31) показало, что при следовании по координате реакции наблюдается пересечение синглетной и триплетной ППЭ. Это ведет к резкому увеличению вероятности интеркомбинационной конверсии и указывает на значимость триплетного маршрута реакции. Структура, характеризующаяся вырожденностью синглетного и триплетного состояний и для которой вероятность перехода максимальна, примерно на 50 кДж·моль⁻¹ энергетически менее выгодна относительно синглетного нитрозооксида (как для *цис*-, так и для *транс*-формы).

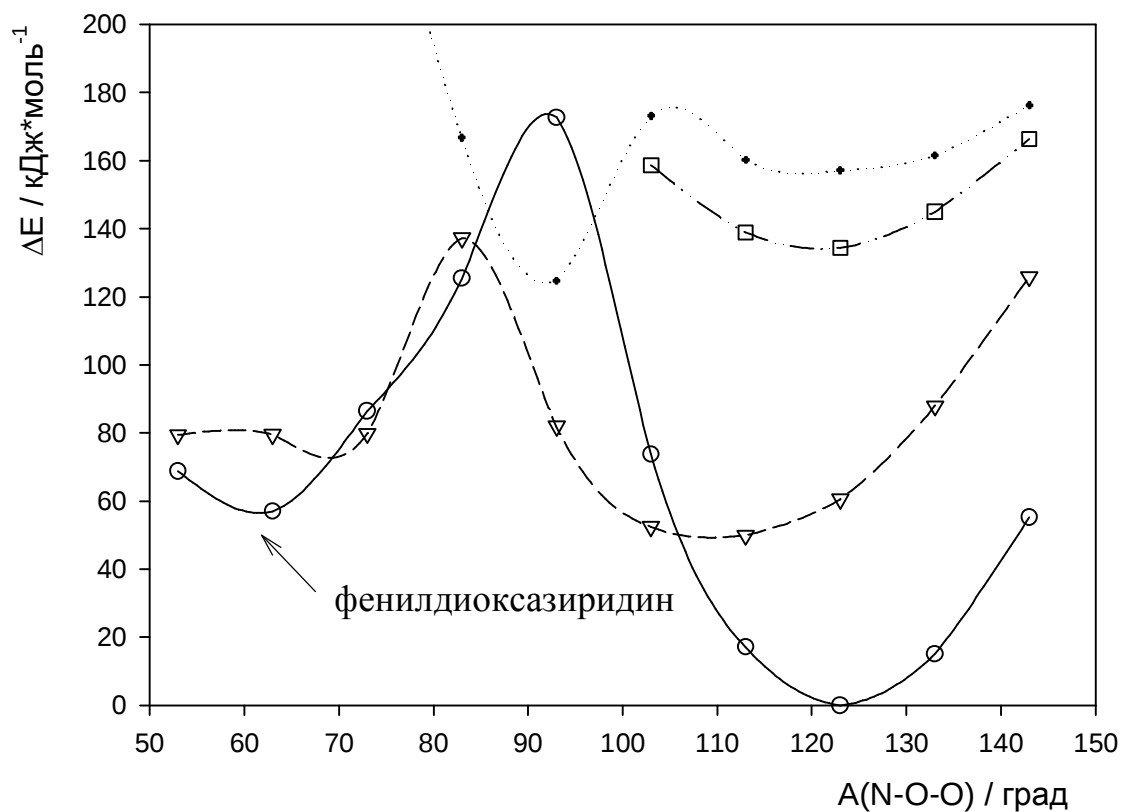


Рис. 30 Энергетические поверхности реакции изомеризации *цис*-фенилнитрооксида в диоксазирин. Сплошной линией обозначена основная синглетная поверхность, пунктирной – вертикальный переход на триплетную поверхность, штриховой и штрих-пунктирной – триплетные поверхности, полученные методом релаксированного скана

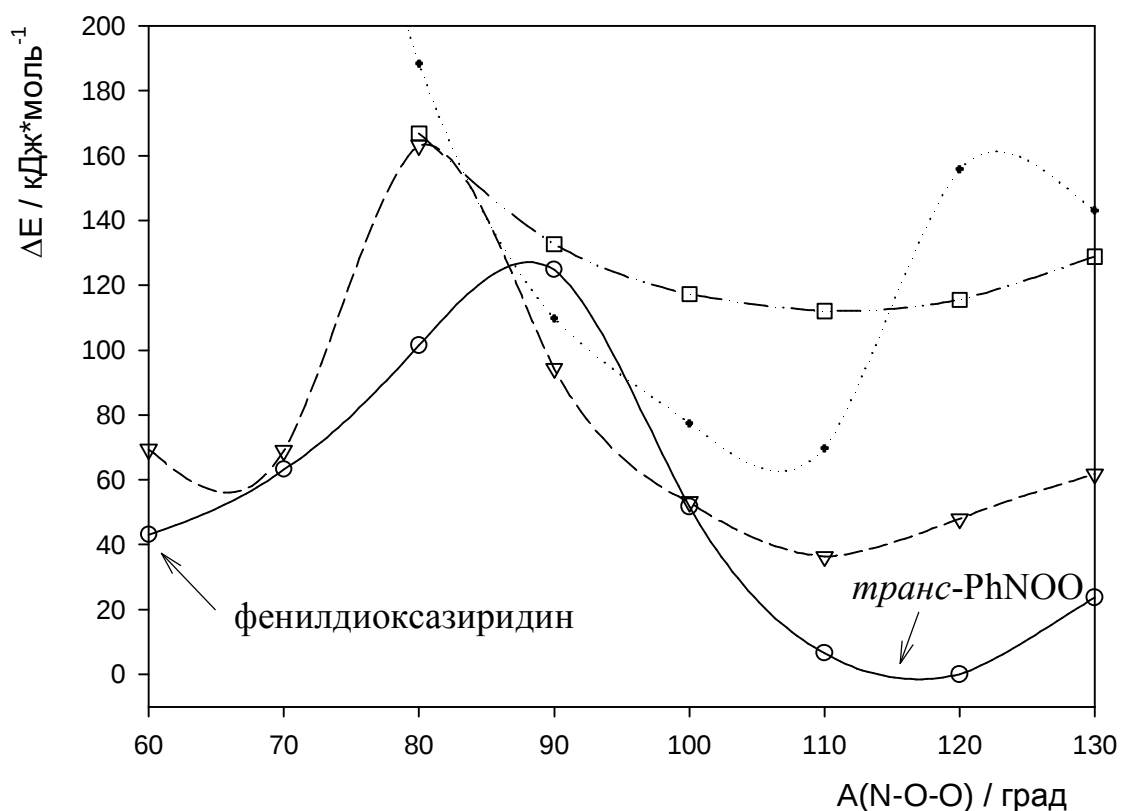


Рис. 31 Энергетические поверхности реакции изомеризации *транс*-фенилнитрооксида в диоксазиридин. Сплошной линией обозначена основная синглетная поверхность, пунктирной – вертикальный переход на триплетную поверхность, штриховой и штрих-пунктирной – триплетные поверхности, полученные методом релаксированного скана

Необходимо отметить, что величина экспериментально наблюдаемой энергии активации расщепления нитрооксида получена в результате анализа зависимостей изменения оптической плотности на определенной длине волны во времени. Образовавшаяся же в случае синглет-триплетного перехода частица будет обладать другими спектральными характеристиками и, следовательно, перестанет поглощать в наблюдаемой области спектра. Вполне вероятно, что экспериментально наблюдаемая энергия активации расщепления фенилнитрооксида в ацетонитриле ($56 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) будет соответствовать энергии структуры, для которой максимальна вероятность

синглет-триплетного перехода, относительно энергии исходного фенилнитрозооксида ($50 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$).

Нами предлагается следующее дополнение к механизму мономолекулярной гибели нитрозооксидов. При следовании по реакционному пути молекула нитрозооксида претерпевает синглет-триплетный переход, вероятность которого повышается по причине сближения энергий синглетного и триплетного состояний. Это помогает избежать преодоления высокого потенциального барьера.

3.4.1.3 Изомеризация диоксазиридина в нитробензол

Локализовано переходное состояние изомеризации фенилдиоксазиридина в нитробензол (Рис. 32). Методом IRC [91,92] показано, что найденное переходное состояние принадлежит искомой реакции. Энергия активации этой реакции составляет $106.1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, а изменение энтальпии реакции равно $-319.7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

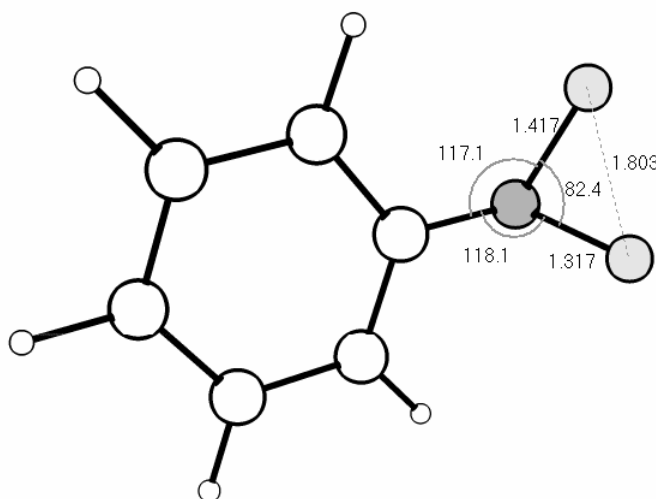
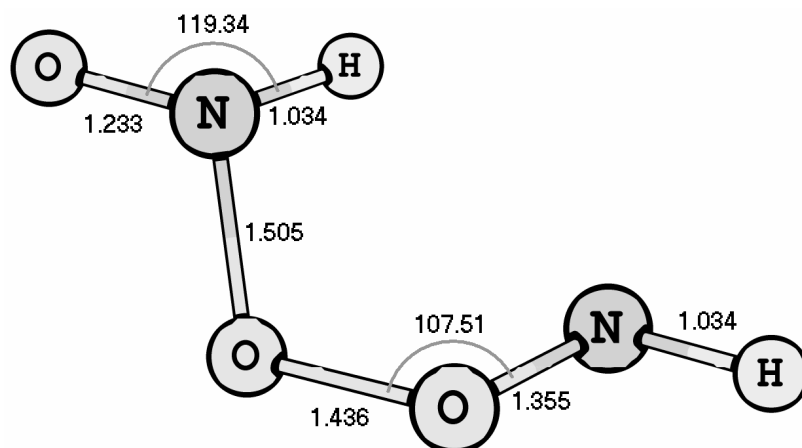


Рис. 32 Переходное состояние реакции изомеризации фенилдиоксазиридина в нитробензол

3.4.2 Реакция триплетных нитрозооксидов с нитрозосоединениями

Нитрозосоединения являются известными ловушками радикалов, и исследование взаимодействия нитрозосоединений с нитрозооксидами

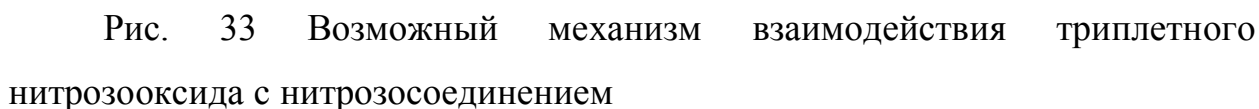
способствует лучшему пониманию свойств и природы нитрозооксидов. Наиболее перспективным в этом плане представляется изучение реакции нитрозосоединений с триплетной формой нитрозооксидов, поскольку у триплетных нитрозооксидов бирадикальные свойства выражены значительно ярче, чем у своих синглетных аналогов.



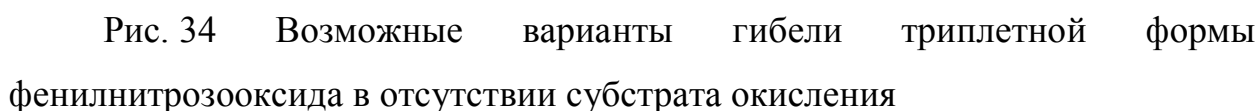
Найдено, что реакция HNO с ${}^3\text{HNOO}$, выбранная в качестве модельной, протекает через образование интермедиата, являющегося ациклическим триплетным бирадикалом. Спиновая плотность интермедиата локализована на атомах азота, а термодинамически наиболее выгодным путем его гибели является маршрут с разрывом O-O -связи, приводящий к образованию нитрозо- и нитросоединения.

Реакции образования и гибели вышеуказанного интермедиата характеризуются ранними переходными состояниями. Согласно постулату Гаммонда [93,94], подобная картина типична для реакций с высоким тепловым эффектом и низкими активационными барьерами. Низкие величины энергий активации реакций позволяют утверждать, что данное направление взаимодействия триплетных нитрозооксидов с нитрозосоединениями является преобладающим.

Таким образом, возможно формализовать протекающую реакцию следующим образом (Рис. 33).



В случае реакции взаимодействия ароматических нитрозооксидов и нитрозосоединений наиболее термодинамически выгодным является также маршрут с разрывом О-О связи (Рис. 34).



Проведенное исследование возможности димеризации триплетных нитрозооксидов показало, что наиболее устойчивым димером является циклическая форма в конформации «кресло», в то время как попытки локализовать ациклические димерные структуры оказались безуспешными. Реакция димеризации ${}^3\text{HNOO}$ менее предпочтительна сравнительно с реакцией ${}^3\text{HNOO} + \text{HNO}$ при условии, что обе реакции протекают под термодинамическим контролем.

Изложенные выше соображения также действительны для ароматических нитрозооксидов и нитрозосоединений.

Проведенные расчеты позволяют объяснить образование нитросоединений при фотоокислении ароматических азидов следующим образом. Синглетная частица нитрозооксида с течением времени претерпевает переход на триплетную ППЭ. При условии отсутствия субстратов окисления наиболее вероятным является взаимодействие триплетной формы нитрозооксида с нитрозосоединением, которое образуется в результате реакции между азидом и молекулярным кислородом. Согласно модели реакции, мы можем ожидать одновременного накопления и нитрозо-, и нитросоединения, что согласуется с экспериментальными данными. Любопытно отметить, что, поскольку нитрозосоединения катализируют превращения нитрозооксидов в нитросоединения, то с ростом концентрации нитрозосоединений будет увеличиваться выход нитросоединений. На самом деле, экспериментально обнаружено, что с увеличением степени конверсии исходного азиды происходит увеличение выхода нитросоединений.

С учетом вышеизложенного, становится возможным объяснить одновременное накопление нитросоединения по маршрутам А и В (Рис. 9), обнаруженным Саваки и соавторами. Образование нитросоединения с разрывом О-О-связи происходит за счет взаимодействия триплетных нитрозооксидов с нитрозосоединениями, в то время как нитросоединение без разрыва О-О-связи образуется в результате мономолекулярной изомеризации, осложненной пересечением синглетной и триплетной ППЭ.

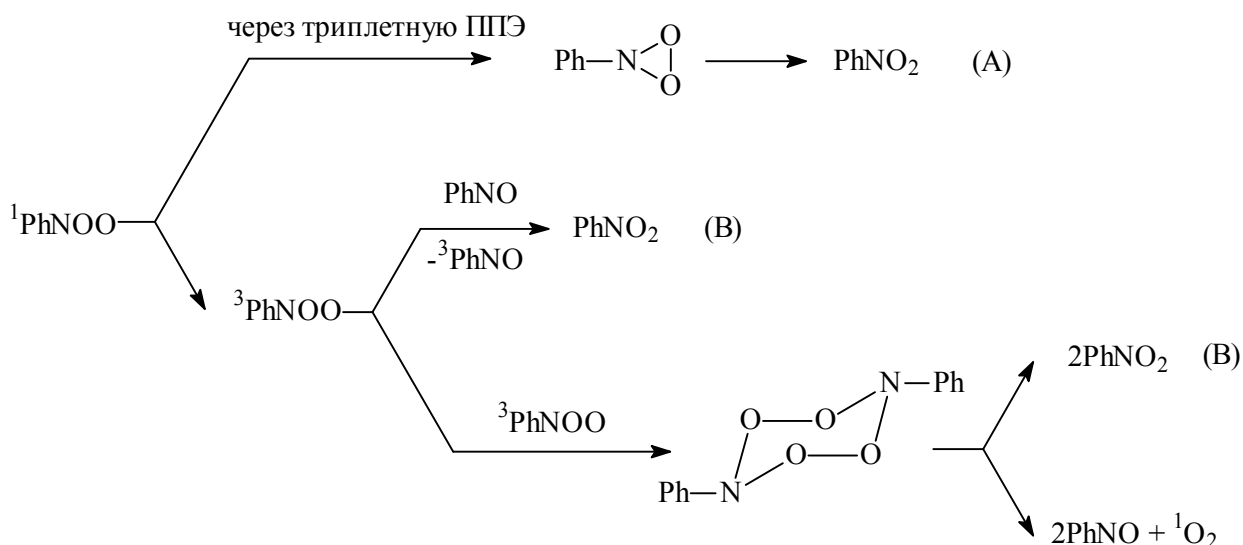


Рис. 35 Возможные маршруты образования нитросоединений в процессе фотоокисления фенилазида

3.4.4 Влияние заместителя в ароматическом кольце на реакционную способность триплетных ароматических нитрозооксидов

Согласно нашим расчетам, проведенным с использованием метода UB3LYP/6-311+G(d,p), величина синглет-триплетного расщепления нитрозооксидов невелика (Таблица 28), что обуславливает необходимость учета триплетной формы нитрозооксидов при моделировании процессов, включающих в себя образование нитрозооксидов. Интересно отметить, что величина синглет-триплетного расщепления нитрозосоединения уменьшается с ростом электроноакцепторности R. Также с ростом электроноакцепторности R увеличивается тепловой эффект реакции, достигая $\Delta H = -269.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при $R = \text{NO}_2$.

Таблица 28

Влияние заместителя в ароматическом кольце на реакционную способность триплетных ароматических нитрозооксидов (кДж·моль⁻¹)

	NH ₂	H	NO ₂
S/T-расщепление <i>транс-пара</i> -R-C ₆ H ₄ -NOO	39.9	43.5	43.0
S/T-расщепление <i>пара</i> -R-C ₆ H ₄ -NO	62.7	46.6	35.1
ΔH реакции ³ <i>пара</i> -R-C ₆ H ₄ -NOO + <i>пара</i> -R-C ₆ H ₄ -NO → ³ <i>пара</i> -R-C ₆ H ₄ -NO + <i>пара</i> -R-C ₆ H ₄ -NO ₂	-240.8	-263.4	-269.9

3.4.5 Реакция нитрозооксидов с олефинами.

Нами локализованы структуры, характерные для синглетной[§] ППЭ *транс*-HNOO + C₂H₄ (s1) (Рис. 36). Найдено 2 возможных маршрута реакции нитрозооксидов с олефинами, рассчитаны их энергетические характеристики (Таблица 29).

Таблица 29

Энергетические характеристики реакций, протекающих при взаимодействии *транс*-HNOO с этиленом (кДж·моль⁻¹)

Метод расчета	s1-s2		s2-s3		s1-sx1	
	E _a	ΔH	E _a	ΔH	E _a	ΔH
UB3LYP/6-31G(D)	8.0	-257.1	7.4	-80.3	101.0	-236.8
UB3LYP/aug-cc-pvtz	13.2	-251.9	6.8	-103.0	105.9	-235.7
UB3LYP/6-311+G(D,P)	5.9	-254.9	-3.1	-108.6	91.7	-240.3
CR-CCSD(T)/6-311+G(D,P)	35.4	-233.3	9.4	-111.1	137.1	-261.8

[§] Величина синглет-триплетного расщепления *транс*-нитрозооксида составляет 71.8 кДж*моль⁻¹.

Сравнивая энергетические характеристики реакций, предсказываемые различными методами (Таблица 29), можно сделать вывод, что величины энергии активации, рассчитанные методом UB3LYP, несколько занижены относительно более надежного, особенно для структур с подобным электронным строением, метода CR-CCSD(T) [18]. По всей видимости, такой же эффект будет проявляться и для ароматических нитрозооксидов, для которых расчет CR-CCSD(T) недоступен вследствие неприемлимых затрат компьютерных и временных ресурсов.

Найдено, что наиболее предпочтительной на синглетной ППЭ является реакция (3+2)-циклоприсоединения. Переходное состояние этой реакции $sts(s1-s2)$ раннее, т.е. характеризуется большими величинами длин образуемых связей и геометрических параметров нитрозооксида и этилена в переходном состоянии по сравнению со строением индивидуальных реагентов. Образованный цикл $s2$ химически нестабилен, связи C-C и O-O растянуты, что, с учетом высокой экзотермичности реакции образования $s2$, свидетельствует о возможности быстрого распада цикла. Действительно, найденная нами величина энергии активации распада цикла составляет всего $9.4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Продуктами этого канала реакции являются формальдегид и нитрон.

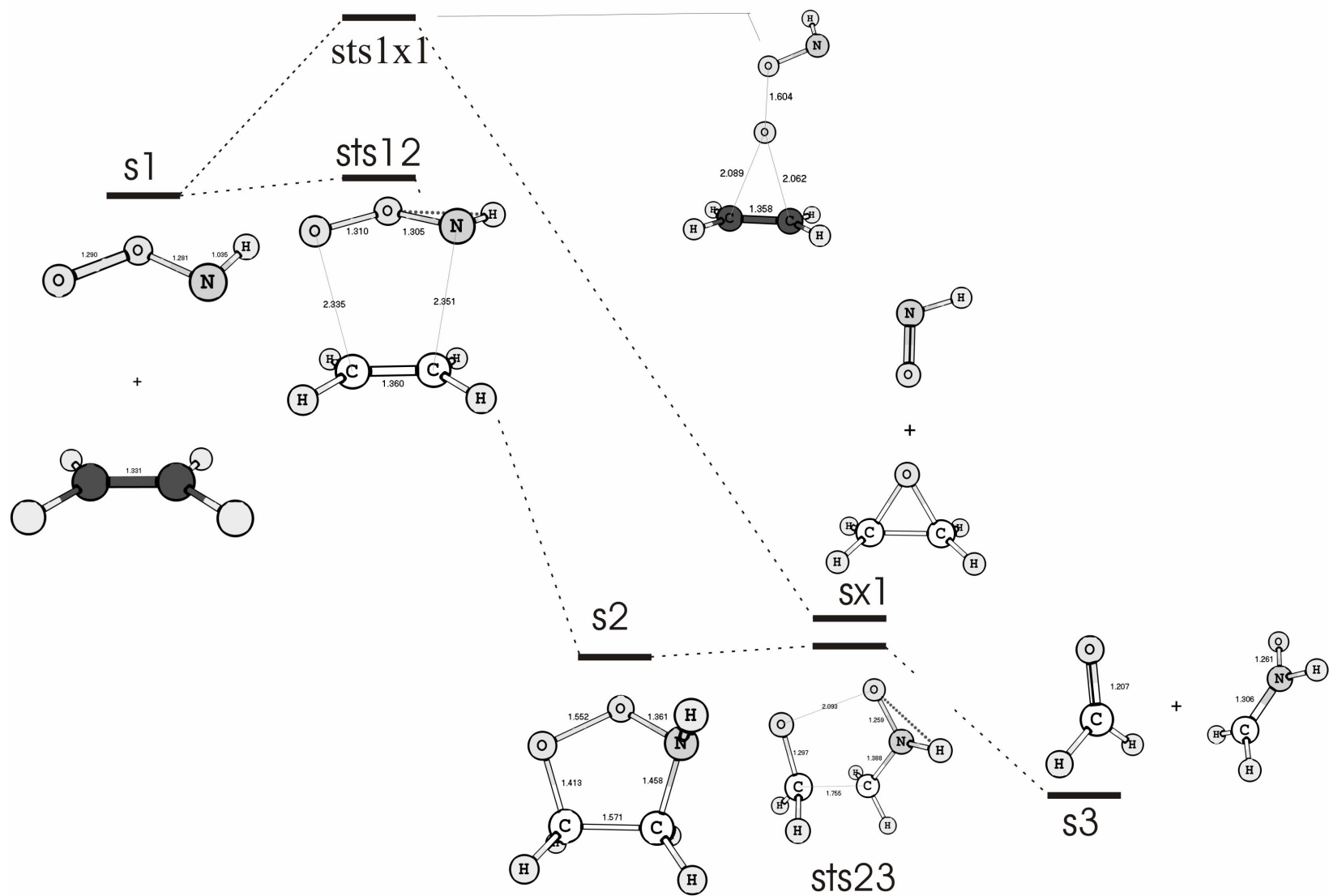


Рис. 36 Вид синглетной ППЭ системы *trans*-HNOO + C_2H_4 .

Длина связи N-O в s2 составляет всего 1.361 Å. К примеру, длина одинарной связи N-O в гидроксиламине составляет 1.46 Å [95], а, следовательно, порядок связи N-O в s2 больше одинарного. Последнее подразумевает затруднительность разрыва этой связи.

Вторым возможным маршрутом является атака терминальным атомом кислорода нитрозогруппы π -связи олефина. Этот канал ведет непосредственно к образованию эпоксида и нитрозосоединения в одну стадию. Высокая энергия активации свидетельствует о том, что прохождение реакции по этому пути маловероятно. Таким образом, находят объяснение экспериментальные свидетельства об отсутствии в продуктах реакции эпоксида.

В рамках модели поляризованного континуума нами проведена оценка влияния растворителя на энергию активации циклоприсоединения (Таблица 30). Найдено, что влияния электростатических и неэлектростатических взаимодействий компенсируют друг друга, и учет влияния ацетонитрила изменяет рассчитанную величину энергии активации всего на 3 кДж·моль⁻¹, то есть искажение, вносимое моделированием газофазных реакций, незначительно.

Поиск стационарных точек на ППЭ *транс*-PhNOO с гексеном-1 привел к соединениям, подобным найденным при моделировании реакции *транс*-HNOO + C₂H₄ (Таблица 31). Энергия активации реакции S1-S2 несколько увеличилась, а реакции S1-Sx1 – несколько уменьшилась в сравнении с реакцией незамещенных нитрозооксида и олефина. Тем не менее, энергия активации элементарного акта циклоприсоединения значительно меньше, чем энергия активации реакции образования эпоксида (Таблица 31). Это свидетельствует о том, что основным каналом взаимодействия ароматических *транс*-нитрозооксидов является реакция циклоприсоединения, и энергия активации, определяемая экспериментально, будет соответствовать этому маршруту. Действительно, между этими величинами наблюдается разумное соответствие

($E_{\text{акт}}(\text{эксп}) = 38 \pm 2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $E_{\text{акт}}(\text{UB3LYP/6-311+G(d,p)}) = 29.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$), а наблюдаемую разницу можно отнести за счет влияния погрешности метода UB3LYP/6-31G(D), занижающего предсказываемую величину энергии активации реакции S1-S2.

Таблица 30

Влияние растворителя на термохимические параметры реакции взаимодействия *транс*- $^1\text{HNOO}$ с C_2H_4 ($\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$). Моделируемый растворитель - ацетонитрил

Вид взаимодействий частицы с растворителем	C_2H_4	HNOO	TS(s1-s2)	ΔE_a^a
Электростатические взаимодействия	-5.0	-38.9	-33.1	10.9
Неэлектростатические взаимодействия	33.9	27.2	53.1	-7.9
ΔG_{solv}	28.9	-11.7	20.1	2.9

^a – изменение величины энергии активации при учете растворителя

При моделировании взаимодействия нитрозооксидов с олефинами необходимо учитывать, что циклоприсоединение может происходить как по типу «голова к хвосту» (S2), так и «голова к голове» (alt-S2) (Рис. 37). Малая разница между величинами $E_{\text{акт}}$ позволяет ожидать продуктов распада как S2, так и alt-S2.

Согласно механизму Саваки, соединение alt-S2 распадается с образованием имида и карбонилоксида. Это не согласуется с данными, полученными нами при моделировании взаимодействия фенилнитрозооксида и гексена-1. Согласно расчетам, распад цикла по C-C и N-O-связям является эндотермичным процессом ($\Delta H = 80.8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$), в то время как разрыв C-C и O-O-связей протекает с $\Delta H = -147.4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. С учетом величины энергии

активации распада alt-S2 на нитрон и альдегид, равной всего 13.0 кДж·моль⁻¹, распад цикла с разрывом N-O-связи выглядит маловероятным.

Таблица 31

Энергетические характеристики реакций, протекающих на синглетной ППЭ при взаимодействии *транс*-PhNOO с гексеном-1 (кДж·моль⁻¹)

Метод расчёта	E _a		ΔH		E _a		ΔH		E _a		ΔH			
Присоединение по типу «голова к хвосту»								S1-Sx1						
	S1-S2				S2-S3									
UB3LYP/6-31G(d)	19.5	-179.3	6.9	-159.3	88.4	-202.6								
UB3LYP/6-311+G(d,p)	29.5	-156.9	-	-191.9	85.3	-249.8								
Присоединение по типу «голова к голове»								-						
	alt-S1-S2				alt-S2-S3									
UB3LYP/6-31G(D)	23.1	-168.8	13.0	-147.4										
UB3LYP/6-311+G(d,p)	32.7	-146.3	13.2	-176.5										

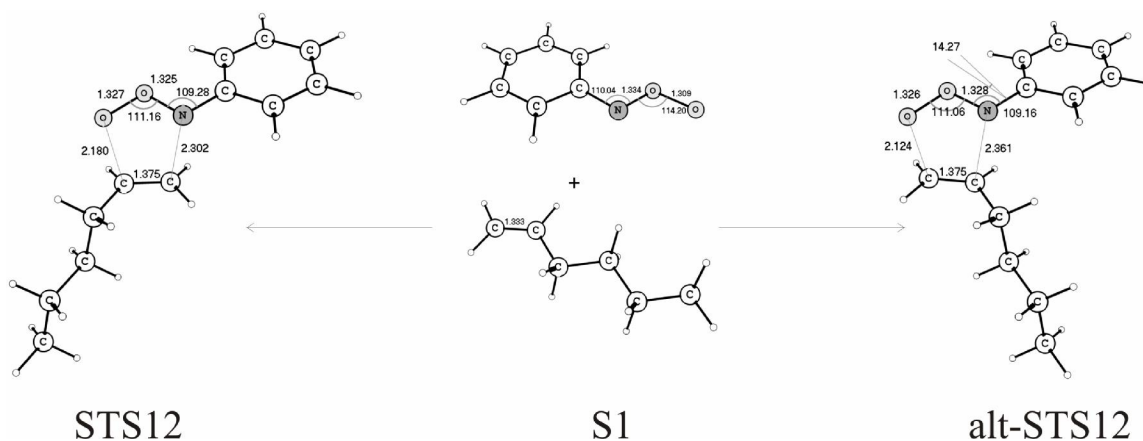


Рис. 37 Структура переходных состояний реакции (3+2)-циклоприсоединения *транс*-PhNOO + C₄H₉-CH=CH₂.

Помимо *транс*-формы нитрозооксидов, в реакцию с олефинами может вступать и *цис*-изомер (Таблица 32). *Цис*-конформеры ароматических нитрозооксидов могут вступать в реакцию только посредством образования цикла 3+2, поскольку их геометрическое строение затрудняет атаку двойной связи терминальным атомом кислорода.

Влияние природы реагентов на термодинамические характеристики реакции олефинов с *цис*-нитрозооксидами (кДж·моль⁻¹)

Метод расчета	<i>цис</i> -форма		<i>транс</i> -форма	
	E _a	ΔH	E _a	ΔH
<i>цис</i> -HNOO + C ₂ H ₄				
UB3LYP/6-31G(D)	5.8	-243.7	8.0	-257.1
CR-CCSD(T)/6-311+G(D,P)	36.0	-225.1	35.4	-233.3
<i>цис</i> -PhNOO + гексен-1				
UB3LYP/6-31G(D)	39.2	-197.0	19.5	-179.9
<i>цис</i> -PhNOO + тетраметилэтилен				
UB3LYP/6-31G(D)	48.0	-	24.9	-

При моделировании взаимодействия простейших представителей нитрозооксидов и олефинов найдено, что *цис*-форма оказывается не менее активной по сравнению с *транс*-формой. В то же время, энергия активации реакции между ароматическими *цис*-нитрозооксидами и олефинами, имеющими заместители при двойной связи, возрастает относительно аналогичной реакции для *транс*-формы. Причиной этому явлению служат стерические затруднения в ароматических *цис*-нитрозооксидах (Рис. 38).

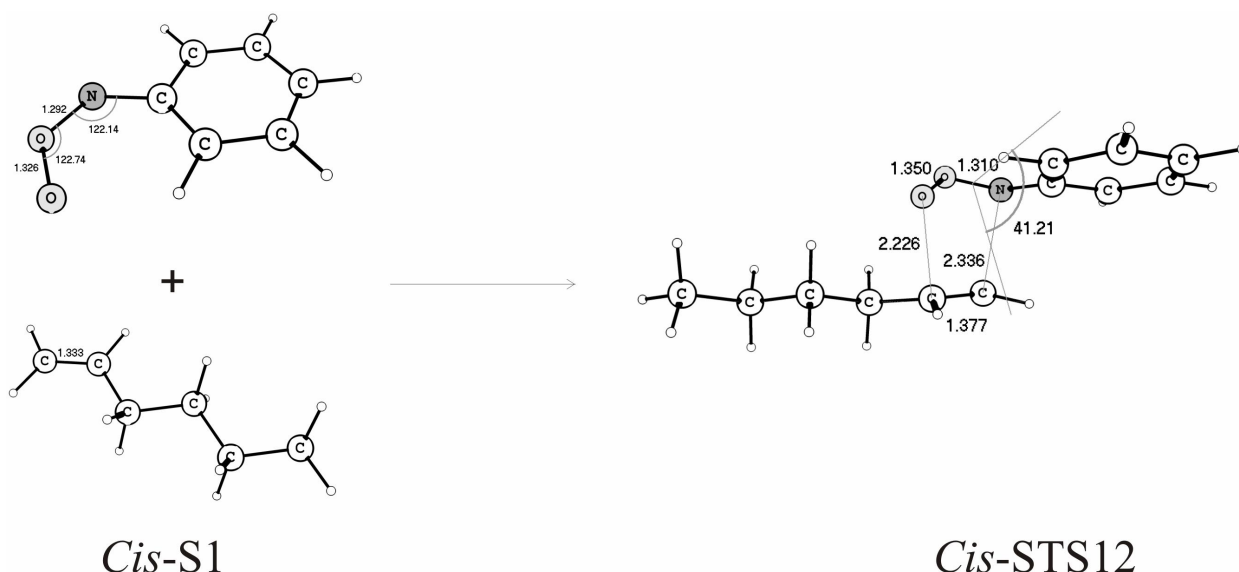


Рис. 38 Структура переходного состояния реакции (3+2)-циклоприсоединения *цис*-PhNOO + C₄H₉-CH=CH₂.

Различная реакционная способность может служить предпосылкой для реализации разных каналов расхождения *цис*- и *транс*-конформеров нитрозооксидов. Если *цис*-форма, в силу стерических затруднений, не вступает в реакцию циклоприсоединения с олефинами, то становится конкурентоспособным процесс синглет-триплетного перехода с образованием триплетной формы нитрозооксида. В таком случае, следует ожидать продуктов взаимодействия нитрозооксидов с олефинами, характерных для реакции как на синглетной, так и на триплетной поверхности.

Известно, что нитрозооксиды характеризуются сближенностью синглетного и триплетного электронных состояний [34,43,96]. Это обстоятельство может найти отражение в процессах, протекающих при фотоокислении ароматических азидов, поэтому нами проведено моделирование взаимодействия олефинов с триплетными нитрозооксидами.

Нитрозооксиды в триплетном состоянии могут вступать в реакцию с олефинами (Рис. 39, Таблица 33). При этом терминальный атом кислорода атакует один из атомов двойной связи с образованием триплетного интермедиата t2. Частица t2 распадается с энергией активации 16.6 кДж·моль⁻¹

¹ с образованием нитрозосоединения и аддукта олефина с атомом кислорода t3, который, в свою очередь, перегруппировывается с переносом протона и образует альдегид t4.

Таблица 33

Энергетические характеристики реакций, протекающих на триплетной ППЭ при взаимодействии *транс*-HNOO с этиленом (кДж·моль⁻¹)

Метод расчета	t1-t2		t2-t3		t3-t4	
	E _a	ΔH	E _a	ΔH	E _a	ΔH
UB3LYP/6-31G(D)	7.9	-62.6	16.6	7.5	0.1	-325.9
UB3LYP/6-311+G(d,p)	9.5	-55.3	14.0	-4.6	-1.0	-333.9
UB3LYP/aug-cc-pvtz	13.8	-54.9	20.2	2.5	-1.6	-302.5

Альдегид t4 отличается от альдегида, образованного при реализации маршрута на синглетной ППЭ, на одну метиленовую группу. Последнее обстоятельство может оказаться полезным при анализе степени вовлеченности триплетных нитрозооксидов во взаимодействие с непредельными соединениями.

В ходе реакции взаимодействия фенилнитрозооксида с гексеном-1 и стиролом на триплетной ППЭ возможно присоединение терминального атома кислорода нитрозооксидной группы как к первому, так и второму атому углерода двойной связи (Таблица 34). Энергетически более выгодным является присоединение к первому атому (Таблица 35), причем эффект более выражен в случае реакции со стиролом. Таким образом, преимущественными продуктами реакции триплетных нитрозооксидов с монозамещенными олефинами будут альдегиды, а не кетоны.

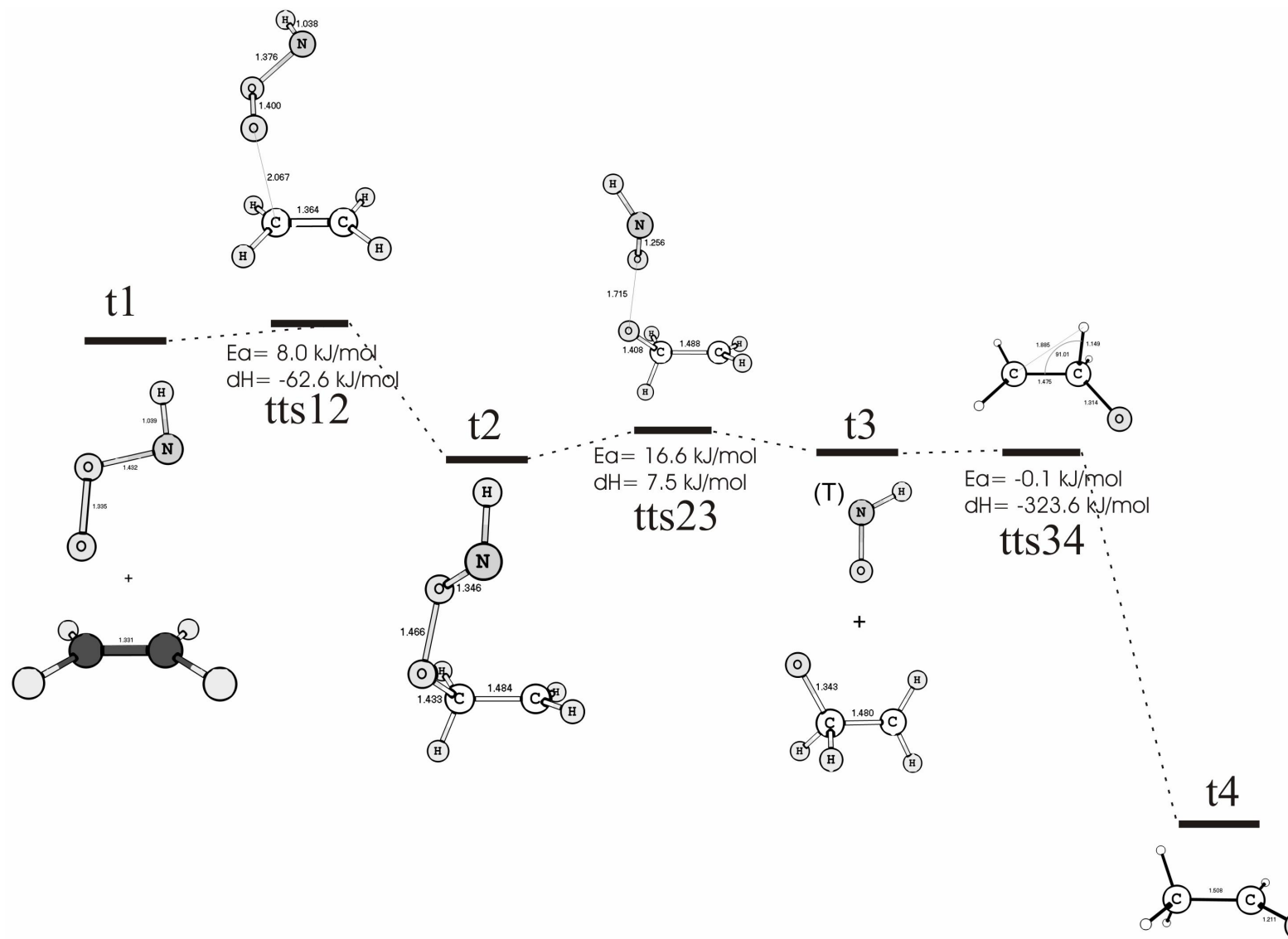


Рис. 39 Вид триплетной ППЭ системы *trans*-HNOO + C₂H₄

Таблица 34

Энергетические характеристики реакций, протекающих на триплетной ППЭ при взаимодействии *транс*-PhNOO с гексеном-1 (кДж·моль⁻¹)

Метод расчета	T1-T2		T2-T3		T3-T4	
	E _a	ΔH	E _a	ΔH	E _a	ΔH
Присоединение к 1-му атому гексена-1						
UB3LYP/6-31G(D)	14.6	-38.4	19.6	-	-	-
UB3LYP/6-311+G(D,P)	24.9	-18.4	-	-	-	-
Присоединение ко 2-му атому гексена-1						
UB3LYP/6-31G(D)	21.6	-31.7	18.2	10.7	-3.1	-352.5
UB3LYP/6-311+G(D,P)	30.1	-15.2	-	-	-	-

Таблица 35

Влияние природы олефина на активационные параметры реакции взаимодействия с *транс*-PhNOO на триплетной ППЭ (кДж·моль⁻¹)

Олефин	Присоединение к 1-му атому		Присоединение ко 2-му атому	
	E _a	ΔH	E _a	ΔH
гексен-1	14.6	-38.4	21.6	-31.7
стирол	13.4	-62.5	35.2	-8.2

На основании полученных результатов нами предложена следующая схема реакции нитрозооксидов с олефинами (Рис. 40). Основным путем расходования *транс*-нитрозооксидов является образование цикла с последующим образованием продуктов - нитрона и альдегида. В случае *цис*-нитрозооксидов эпексидирование двойной связи и циклообразование затруднено стерическими факторами, и конкурентоспособным становится процесс перехода нитрозооксидов на триплетную ППЭ. Взаимодействие

триплетных нитрозооксидов с олефинами приводит к образованию триплетного нитрозосоединения и альдегида.

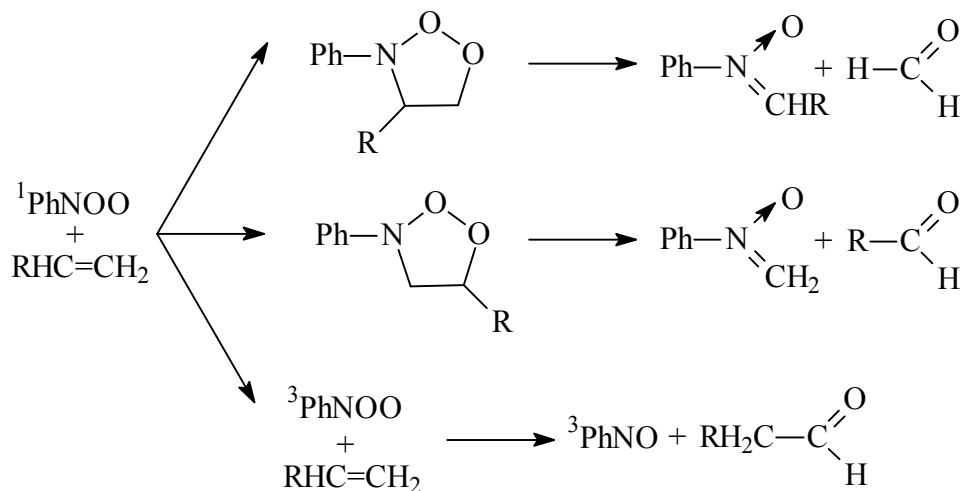


Рис. 40 Схема реакции взаимодействия ароматических нитрозооксидов с олефинами

Сопоставление механизма, предложенного Саваки с соавторами, с представленным нами (Рис. 40), позволяет прийти к следующим заключениям.

1. Образование эпоксидов в результате реакции нитрозооксидов с олефинами не происходит ввиду высокого активационного барьера.

2. Предположение, что циклообразование является двухэтапным процессом, не согласуется с нашими данными, свидетельствующими о том, что образование цикла идет с синхронным образованием С-N и С-О-связей. Согласно нашим результатам, цикл распадается с разрывом С-С и О-О связей, и, следовательно, образование имина [9] могло происходить за счет других реакций.

3. Присоединение молекулы кислорода к интермедиату нитрозооксида с олефином (характерному для реакции с участием триплетного нитрозооксида) представляется вполне вероятным. Однако, низкая величина энергии активации распада интермедиата Т2 с разрывом связи О-О делает последний процесс как минимум конкурентоспособным по сравнению с предложенным с Саваки, и при анализе продуктов реакции следует ожидать обнаружения Т4.

ВЫВОДЫ

1. Квантово-химическими методами в различных приближениях, в частности, методами теории DFT, исследованы физико-химические и химические свойства ряда ароматических нитрозооксидов с различными заместителями в ароматическом кольце. Найдено, что метод теории функционала плотности UB3LYP адекватно описывает геометрические, энергетические и спектральные свойства нитрозооксидов.
2. Установлено, что нитрозооксидная группа *цис*-конформеров обладает большей электронной плотностью по сравнению с соответствующими *транс*-состояниями. В свою очередь, *транс*-конформеры характеризуются большими значениями спиновой плотности на атомах нитрозооксидной группы.
3. Для 7 замещенных ароматических нитрозооксидов рассчитаны положения максимумов поглощения в УФ-спектре. Показано, что влияние растворителя незначительно сдвигает полосы поглощения нитрозооксидов. Предложены уравнения для предсказания экспериментального положения максимумов поглощения УФ-спектров неисследованных *para*-R-C₆H₄-NOO.
4. Показано, что триплетное электронное состояние может играть важную роль в реакциях нитрозооксидов. Учет триплетных состояний позволяет объяснить синхронное расходование нитрозооксидов по каналам мономолекулярной гибели и межмолекулярного взаимодействия. Предложенная нами схема допускает возможность одновременного накопления основных продуктов реакции – нитро- и нитрозосоединений путем квадратичной рекомбинации триплетного нитрозооксида и последующим распадом циклического тетроксидов.
5. Теоретическими методами исследована реакция нитрозооксидов в различных электронных состояниях с некоторыми олефинами. Показано, что основным путем расходования *транс*-RNOO является 3+2 циклоприсоединение с образованием пятичленного гетероцикла, который распадается с синхронным разрывом C-C и O-O-связей на нитрон и альдегид. В случае *цис*-RNOO эпексидирование двойной связи и циклообразование затруднено стерическими факторами, и конкурентоспособным становится процесс перехода нитрозооксидов на триплетную ППЭ; взаимодействие триплетных нитрозооксидов с олефинами приводит к образованию триплетного нитрозосоединения и альдегида.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. K. Ishiguro и Y. Sawaki. Structure and Reactivity of Amphoteric Oxygen Species // Bull. Chem. Soc. Jpn. - 2000. - V. 73. - P. 535-552.
2. T. Harder, P. Wessig, J. Bendig и R. Stosser. Photochemical Reactions of Nitroso Oxides at Low Temperatures: The First Experimental Evidence for Dioxaziridines. // J. Am. Chem. Soc. - 1999. - V. 121. - P. 6580-6588.
3. В. В. Лунин, М. П. Попович и С. Н. Ткаченко, *Физическая химия озона*, Издательство МГУ, 1998.
4. С. Д. Разумовский и Г. Е. Заиков, *Озон и его реакции с органическими соединениями (кинетика и механизм)*, "Наука", Москва, 1974.
5. А. М. Назаров, Е. М. Чайникова, С. Л. Хурсан, А. Б. Рыжков, Р. Л. Сафиуллин и В. Д. Комиссаров. Кинетика гибели бензофеноноксида в жидкой фазе. // Изв. АН. Сер. Хим. - 1998. - №7. - P. 1329-1332.
6. А. М. Назаров, Е. М. Чайникова, П. В. Крупин, С. Л. Хурсан и В. Д. Комиссаров. Кинетика, продукты и механизм взаимодействия дифенилкарбонилоксида с сульфоксидами. // Изв. АН. Сер. Хим. - 2000. - №9. - P. 1504-1509.
7. А. М. Назаров, С. Л. Хурсан, П. В. Крупин и В. Д. Комиссаров. Влияние растворителя на кинетику реакции дифенилкарбонилоксида с олефинами. // Журнал физ. химии. - 2000. - V. 74. - №11. - P. 2043-2049.
8. J. S. Brinen и B. Singh. Electron Spin Resonance and Luminescence Studies of the Reaction of Photochemically Generated Nitrenes with Oxygen. Phosphorescence of Nitrobenzenes. // J. Am. Chem. Soc. - 1971. - V. 93. - P. 6623-6629.
9. S. Ishikawa, S. Tsuji и Y. Sawaki. Structure and Reactivity of Nitroso Oxides. // J. Am. Chem. Soc. - 1991. - V. 113. - P. 4282-4288.
10. P. C. Hiberty и C. Leforestier. Expansion of molecular orbital wave functions into valence bond wave functions. A simplified procedure // J. Am. Chem. Soc. - 1978. - V. 100. - P. 2012-2017.

11. K. Yamaguchi, S. Yabushita и Т. Fueno. Unrestricted Hartree-Fock (UHF) calculations of singlet and triplet diradicals: Nitrene peroxide (HNOO) // J. Chem. Phys. - 1979. - V. 71. - №5. - P. 2321-2322.
12. S. Nakamura, M. Takahashi, R. Okazaki и К. Morokuma. An ab Initio MO Study of Isomers of HNS₂ and HNO₂ // J. Am. Chem. Soc. - 1987. - V. 109. - P. 4142-4148.
13. S. D. Kahn, W. J. Hehre и J. A. Pople. Hartree-Fock Descriptions of 1,3-Dipoles. Zwitterions, 1,3-Diradicals, or Hypervalent Species? // J. Am. Chem. Soc. - 1987. - V. 109. - P. 1871-1873.
14. T. Steinke, E. Hansele и C. Timothy. The Solvent Effect on the Electronic Nature of 1,3-Dipoles: An ab Initio SCRF Study // J. Am. Chem. Soc. - 1989. - V. 111. - P. 9107-9108.
15. N. P. Gritsan и E. A. Pritchina. Mechanism of Photochemical Transformation of Aromatic Azides. // J. Inf. Rec. Mater. - 1989. - V. 17. - №5-6. - P. 391-404.
16. А. А. Щепалов, С. В. Зеленцов и А. Г. Разуваев. Квантово-химическое исследование синглетной поверхности потенциальной энергии системы нитрен-диоксиген. // Изв. АН. Сер. хим. - 2001. - №12. - P. 2239-2243.
17. H. Inui, M. Irisawa и S. Oishi. Reaction of (4-Nitrophenyl)nitrene with Molecular Oxygen in Low-temperature Matrices: First IR Detection and Photochemistry of Aryl Nitroso Oxide // Chem. Lett. - 2005. - V. 34. - №4. - P. 478-479.
18. R. L. DeKock, M. J. McGuire, P. Piecuch, W. D. Allen, H. F. Shaefer, III, K. Kowalski, S. A. Kucharski, M. Musial, A. R. Bonner, S. A. Spronk, D. B. Lawson и S. L. Laursen. The Electronic Structure and Vibrational Spectrum of *trans*-HNOO // J. Phys. Chem. A. - 2004. - V. 108. - P. 2893-2903.
19. S. L. Laursen, J. Grace, J.E., R. L. DeKock и S. A. Spronk. Reaction of NH (X) with oxygen in a solid xenonmatrix: Formation and infrared spectrum of imine peroxide, HNOO // J. Am. Chem. Soc. - 1998. - V. 120. - P. 12583-12594.
20. G. Smolinsky, E. Wasserman и W. A. Yager. The E.P.R. of Ground State Triplet Nitrenes. // J. Am. Chem. Soc. - 1962. - V. 84. - P. 3220-3221.

21. T. Kobayashi, H. Ohtani и T. Yamaoka. Picosecond and Nanosecond Laser Photolyses of p-(Dimethylamino)phenyl Azide in Solution. // J. Phys. Chem. - 1985. - V. 89. - №5. - P. 776-779.
22. Е. А. Притчина, Н. П. Грицан и Н. М. Бажин. Исследование фотолиза р-азидоанилина в апротонных растворителях. // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1986. - №8. - P. 1749-1753.
23. J. Liu, M. C. Hadad и S. Platz. The Reaction of Triplet Nitrenes with Oxygen: A Computational Study // Organic Letters. - 2005. - V. 7. - №4. - P. 549-552.
24. J. C. Scaiano, W. G. McGimpsey и H. L. Casal. Generation and Transient Spectroscopy of Substituted Diaryl Carbonyl Oxides. // J. Org. Chem. - 1989. - V. 54. - №7. - P. 1612-1616.
25. Р. Л. Сафиуллин, С. Л. Хурсан, Е. М. Чайникова и В. Т. Данилов. Образование нитрозооксидов при фотоокислении ароматических азидов: анализ продуктов, механизм и кинетические закономерности процесса. // Кинетика и катализ. - 2004. - V. 45. - №4. - P. 680-688.
26. T.-Y. Liang и G. B. Schuster. Photochemistry of 3- and 4-Nitrophenyl Azides: Detection and Characterisation of Reactive Intermediates. // J. Am. Chem. Soc. - 1987. - V. 109. - P. 7803-7810.
27. Е. А. Притчина и Н. П. Грицан. Импульсный фотолиз п-азидоанилина в апротонных растворителях. // Кинетика и катализ. - 1987. - V. 28. - №5. - P. 1044-1048.
28. N. P. Gritsan, T. Yuzawa и M. S. Platz. Direct Observation of Singlet Phenylnitrene and Measurement of Its Rate of Rearrangement. // J. Am. Chem. Soc. - 1997. - V. 119. - P. 5059-5060.
29. Е. А. Pritchina, N. P. Gritsan и T. Bally. Matrix isolation and computational study of the photochemistry of p-azidoaniline // Physical Chemistry Chemical Physics. - 2006. - V. 8. - P. 1-9.
30. С. В. Зеленцов, Н. В. Зеленцова, М. В. Кузнецов и И. В. Симдянов. Исследование фотовосстановления пара-нитроанилина спектроскопическими методами // Химия высоких энергий. - 2004. - V. 38. - №1. - P. 28-33.

31. E. J. Corey, B. Samuelsson и F. A. Luzzio. A New Method for the Synthesis of Organic Nitro Compounds // J. Am. Chem. Soc. - 1984. - V. 106. - P. 3682-3683.
32. T. Fueno, K. Yokoyama и S. Takane. Electronic Structure and the Unimolecular Reactions of Imine peroxide HNOO // Theoretical Chemical Acta. - 1992. - V. 82. - P. 299-308.
33. C. L. Go и W. H. Waddel. Evolution of Photooxidation Products upon Irradiation of Phenyl Azides in the Presence of Molecular Oxygen. // J. Org. Chem. - 1983. - V. 48. - №17. - P. 2897-2900.
34. С. В. Зеленцов, Н. В. Зеленцова, А. В. Жезлов и А. В. Олейник. Фотоокисление органических азидов. // Химия высоких энергий. - 2000. - V. 34. - №3. - P. 201-208.
35. S. Ishikawa, T. Nojima и S. Sawaki. Reactivity of Nitroso Oxides: Effect of Polar Substituents and Reaction Mechanism. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. - 1996. - P. 127-132.
36. Y. Sawaki, S. Ishikawa и H. Iwamura. Reactivity of Nitroso Oxides. Oxygen Transfer As an Electrophilic Peroxy Radical. // J. Am. Chem. Soc. - 1987. - V. 109. - P. 584-586.
37. Е. Н. Макареева, Е. Л. Лозовская и С. В. Зеленцов. Хемилюминесценция, сопровождающая фотоокисление 4,4'-диазидодифенила молекулярным кислородом. // Химия высоких энергий. - 2001. - V. 35. - №3. - P. 204-207.
38. R. A. Abramovitch и S. R. Challand. Reaction of Triplet Aryl Nitrenes and Azides with Molecular Oxygen. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. - 1972. - P. 964-965.
39. Е. М. Чайникова, С. Л. Хурсан и Р. Л. Сафиуллин. Фенилнитрозооксид: кинетика образования и гибели // Докл. АН. - 2003. - V. 390. - №6. - P. 796-798.
40. Е. М. Чайникова, С. Л. Хурсан и Р. Л. Сафиуллин. Сильное влияние растворителя на реакционную способность полярных интермедиатов Х-О-О: изомеризация 4-(N,N-диметиламино)-фенилнитрозооксида // Докл. АН. - 2004. - V. 396. - №6. - P. 793-795.

41. Е. М. Чайникова, С. Л. Хурсан и Р. Л. Сафиуллин. Электронные спектры и кинетика гибели изомерных форм 4-метоксифенилнитрозооксида // Докл. АН. - 2005. - V. 403. - №3. - P. 358-360.
42. Е. М. Чайникова, С. Л. Хурсан и Р. Л. Сафиуллин. Изомерные формы нитрозооксидов: электронные спектры и реакционная способность // Кинетика и катализ. - 2006. - V. 47. - №4. - P. 566-571.
43. С. В. Зеленцов, А. Б. Жезлов и А. В. Олейник. Влияние мультиплетности нитренов на выход продуктов фотоокисления органических азидов. // Химия высоких энергий. - 2001. - V. 35. - №4. - P. 277-280.
44. С. В. Зеленцов, Н. В. Зеленцова и А. А. Щепалов. Аддукты нитренов с кислородом в реакциях фотоокисления органических азидов. // Химия высоких энергий. - 2002. - V. 36. - №5. - P. 363-369.
45. Е. М. Чайникова, С. Л. Хурсан и Р. Л. Сафиуллин. Влияние строения реагентов на константы скорости реакции ароматических нитрозооксидов с олефинами // Кинетика и катализ. - 2004. - V. 45. - №6. - P. 842-847.
46. C. Lee, W. Yang и R. G. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electronic density // Phys. Rev. B. - 1988. - V. 37. - P. 785-789.
47. A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // Phys. Rev. A. - 1988. - V. 38. - P. 3098-3100.
48. B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll и H. Preuss. Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr // Chem. Phys. Lett. - 1989. - V. 157. - P. 200-206.
49. A. D. Becke. Density-functional Thermochemistry III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. - 1993. - V. 98. - P. 5648-5652.
50. D. Cremer, E. Kraka и P. G. Szalay. Decomposition modes of dioxirane, methyldioxirane and dimethyldioxirane - A CCSD(T), MR-QCC and DFT investigation // Chem. Phys. Lett. - 1998. - V. 292. - P. 97-109.

51. R. E. Stratmann, G. E. Scuseria и M. J. Frisch. An efficient implementation of Time Dependent Density functional Theory for the calculation of Excitation Energies of Large Molecules // J. Chem. Phys. - 1998. - V. 109. - P. 8218-8224.
52. R. Bauernschmitt и R. Ahlrichs. Treatment of Electronic Excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory // Chem. Phys. Lett. - 1996. - V. 256. - P. 454-464.
53. M. E. Casida, C. Jamorski, , K. C. Casida и D. R. Salahub. Molecular Excitation Energies to High-Lying Bound States from Time-Dependent Local Density Approximation Ionization Threshold // J. Chem. Phys. - 1998. - V. 108. - P. 4439-4449.
54. A. D. McLean и G. S. Chandler. TZV for K,Ca // J. Chem. Phys. - 1980. - V. 72. - P. 5639-5648.
55. R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger и J. A. Pople. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. 25. Basis Set for Correlated Wave-Functions // J. Chem. Phys. - 1980. - V. 72. - P. 650-654.
56. T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel и P. v. R. Schleyer. Efficient diffuse function-augmented basis sets for anion calculations. III. The 3-21+G basis set for first-row elements, Li-F // Journal of computational chemistry. - 1983. - V. 4. - P. 294-301.
57. M. J. Frisch, J. A. Pople и J. S. Binkley. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods .25. Supplementary Functions for Gaussian-Basis Sets. Journal of Chemical Physics // J. Chem. Phys. - 1984. - V. 80. - P. 3265-3269.
58. R. Ditchfield, W. J. Hehre и J. A. Pople. Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules // J. Chem. Phys. - 1971. - V. 54. - №2. - P. 724-728.
59. W. J. Hehre, R. Ditchfield и J. A. Pople. Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules // J. Chem. Phys. - 1972. - V. 56. - №5. - P. 2257-2261.

60. P. C. Hariharan и J. A. Pople. Accuracy of AH, equilibrium geometries by single determinant molecular orbital theory // Mol. Phys. - 1974. - №27. - P. 209.
61. S. Miertus, E. Scrocco и J. Tomasi. Electrostatic Interaction of a Solute with a Continuum. A Direct Utilization of ab initio Molecular Potentials for the Prevision of Solvent Effects // Chem. Phys. - 1981. - V. 55. - P. 117.
62. S. Miertus и J. Tomasi. Approximate Evaluations of the Electrostatic Free Energy and Internal Energy Changes in Solution Processes // Chem. Phys. - 1982. - V. 65. - P. 239-245.
63. M. Cossi, V. Barone, R. Cammi и J. Tomasi. Ab initio study of solvated molecules: a new implementation of the polarizable continuum model // Chem. Phys. Lett. - 1996. - V. 255. - P. 327-335.
64. M. Cossi, V. Barone, V. Mennucci и J. Tomasi. Ab initio study of ionic solutions by a polarizable continuum dielectric model // Chem. Phys. Lett. - 1998. - V. 286. - P. 253-260.
65. V. Barone и M. Cossi. Quantum Calculation of Molecular Energies and Energy Gradients in Solution by a Conductor Solvent Model // J. Chem. Phys. - 1998. - V. 102. - P. 1995-2001.
66. E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter и F. Weinhold, *NBO Version 3.1*.
67. J. P. Foster и F. Weinhold. Natural hybrid orbitals // J. Am. Chem. Soc. - 1980. - V. 102. - P. 7211-7218.
68. A. E. Reed, L. A. Curtiss и F. Weinhold. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint // Chem. Rev. - 1988. - V. 88. - №6. - P. 899-926.
69. A. E. Reed, R. B. Weinstock и F. Weinhold. Natural population analysis // J. Chem. Phys. - 1985. - V. 83. - №2. - P. 735-746.
70. A. E. Reed и F. Weinhold. Natural bond orbital analysis of near-Hartree-Fock water dimer // Journal of Chemical Physics. - 1983. - V. 78. - №6. - P. 4066-4073.
71. A. E. Reed и F. Weinhold. Natural localized molecular orbitals // J. Chem. Phys. - 1985. - V. 83. - №4. - P. 1736-1740.

72. R. S. Mulliken. Electronic Populations Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions // J. Chem. Phys. - 1955. - V. 23. - P. 1833.
73. P.-O. Lowdin. On the nonorthogonality problem // Adv. Chem. Phys. - 1970. - V. 5. - P. 185-199.
74. M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis и J. A. Montgomery. General atomic and molecular electronic structure system // J. Comput. Chem. - 1993. - V. 14. - P. 1347-1363.
75. A. A. Granovsky, <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.htm>.
76. A. V. Nemukhin, B. L. Grigorenko и A. A. Granovsky. Molecular modeling by using the PC GAMESS program: from diatomic molecules to enzymes // Moscow University Chem. Bull. - 2004. - V. 45. - №2. - P. 75-102.
77. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle и J. A. Pople, *Gaussian 98, Revision A.7*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
78. *Dalton, a molecular electronic structure program, Release 2.0 (2005)*, see <http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html>, Release 2.0 ed., 2005.
79. G. A. Zhurko, <http://www.chemcraftprog.com>.
80. G. Schaftenaar и J. H. Noordik. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures // J. Comput.-Aided Mol. Design. - 2000. - V. 14. - P. 123-134.

81. R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford Univ. Press, Oxford, 1990.
82. А. Н. Верещагин, *Индуктивный эффект. Константы заместителей для корреляционного анализа*, М.: Наука, 1988.
83. С. Adamo и V. Barone. Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: the mPW and pMW1PW methods // J. Chem. Phys. - 1998. - V. 108. - P. 664-675.
84. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh и C. Fiolhais. Atoms, molecules and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation functional // Phys. Rev. B. - 1992. - V. 46. - P. 6671-6687.
85. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh и C. Fiolhais. Erratum: Atoms, molecules and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation functional // Phys. Rev. B. - 1993. - V. 48. - P. 4978.
86. J. P. Perdew, K. Burke и Y. Wang. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system // Phys. Rev. B. - 1996. - V. 54. - P. 16533-16539.
87. F. London. Theorie Quantique des courants interatomiques dans les combinaisons aromatiques // Le Journal de physique et le radium. - 1937. - V. 8. - P. 397-409.
88. R. McWeeny. Perturbation theory for the Fock-Dirack density matrix // Phys. Rev. - 1962. - V. 126. - №3. - P. 1028-1034.
89. R. Ditchfield. Self-consistent perturbation theory of diamagnetism I. A gauge-invariant LCAO method for NMR chemiccal shifts // Mol. Phys. - 1974. - V. 27. - P. 789-807.
90. K. Wolinski, J. F. Hilton и P. Pulay. Efficient Implementation of the Gauge-independent Atomic Orbital Method for NMR chemical shift calculations // J. Am. Chem. Soc. - 1990. - V. 112. - P. 8251.
91. C. Gonzalez и H. B. Schlegel. An Improved Algorithm for Reaction Path Following // J. Chem. Phys. - 1989. - V. 90. - P. 2154.

92. C. Gonzalez и H. B. Schlegel. Reaction Path Following in Mass-Weighted Internal Coordinates // J. Chem. Phys. - 1990. - V. 94. - P. 5523.
93. G. S. Hammond. A Correlation of Reaction Rates // J. Am. Chem. Soc. - 1955. - V. 77. - P. 334-338.
94. W. J. Hehre, A. J. Shusterman и J. E. Nelson, *The Molecular Modeling Workbook for ORGANIC CHEMISTRY*, Wavefunction, Inc., 1998.
95. *NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101*, Release 12 ed., Russell D. Johnson III, 2005.
96. S. V. Zelentsov и N. V. Zelentsova, *Nitroso Oxides: Their Properties and Role in Photochemistry*, Antonovsky, V. L., Ed., Nova Science Publishers, Inc., 2004, Vol. 12, P. 239-251.